

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-049974

(43)Date of publication of application : 23.02.1999

(51)Int.Cl.

C09B 67/46

C09D 11/00

(21)Application number : 09-335470

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP
MIKUNI SHIKISO KK

(22)Date of filing : 05.12.1997

(72)Inventor : NAKAMURA HIROTO
TSUKAHARA MICHIO
KOMATSU HIDEHIKO
YAMAZAKI HIDEO
WAGI MINORU
OKAMOTO NAOKI
ADACHI KAZUMI

(30)Priority

Priority

08342226

Priority

20.12.1996

Priority

JP

09144058

02.06.1997

JP

(54) PIGMENT BULK MATERIAL AND PRODUCTION THEREOF, PIGMENT AQUEOUS DISPERSION AND AQUEOUS INK COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aqueous pigment dispersion and an aqueous ink composition, superior in storage stability, and a pigment bulk material which constitutes a raw material of the dispersion and the production of the same.

SOLUTION: A pigment bulk material comprises (1) an organic pigment compound, (2) a sulfonated organic pigment compound obtained by introducing at least one sulfonic acid group into the organic pigment compound, or a sulfonated organic pigment derivative obtained by introducing at least one sulfonic acid group into a derivative of the organic pigment compound, (3) an inorganic ion pair of one electrovalence bonded to the sulfonic acid group, (4) an inorganic ion pair of two or more electrovalences bonded to the sulfonic acid group and having a positive charge of at least one electrovalence, wherein the surface of the pigment bulk material as a whole is electropositively charged. The organic pigment compound is preferably a quinacridone pigment, a phthalocyanine pigment, an azo pigment, a quinophthalone pigment or an isoindolinone pigment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (1) an organic pigment compound and (2) — said organic pigment compound — a sulfonic group — the sulfonation organic pigment compound which introduced one even if few — or the derivative of said organic pigment compound — a sulfonic group — the sulfonation organic pigment derivative which introduced one even if few, and (3) — the univalent inorganic counter ion combined with said sulfonic group, and (4), while combining with said sulfonic group The massive object of said organic pigment characterized by the front face carrying out forward electrification as a whole including the inorganic counter ion more than divalent [which has univalent forward electrification at least].

[Claim 2] The massive object according to claim 1 whose aforementioned organic pigment compound is the Quinacridone system pigment, a phthalocyanine system pigment, an azo system pigment, a kino FUTARON system pigment, or an isoindolinone system pigment.

[Claim 3] The massive object according to claim 2 whose aforementioned Quinacridone system pigment is the C.I. pigment red 122 and 202, 209, or the C.I. pigment violet 19.

[Claim 4] The massive object according to claim 2 whose aforementioned phthalocyanine system pigments are the C.I. pigment blues 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, and 15:6 or 16.

[Claim 5] The massive object according to claim 2 whose aforementioned isoindolinone system pigment is the C.I. pigment yellow 109 or the C.I. pigment yellow 110.

[Claim 6] A massive object given in any 1 term of claims 1–5 whose content of the aforementioned sulfonation organic pigment compound or a sulfonation organic pigment derivative is 10x10 – 6Eq or more per 1g of pigments in equivalent conversion of a sulfonic group.

[Claim 7] It is the manufacture approach of said organic pigment massive object according to claim 1. The organic pigment compound of (1) above, said organic pigment compound — a sulfonic group — the derivative of the sulfonation organic pigment compound which introduced one even if few, or said organic pigment compound — a sulfonic group — by contacting the sulfonation organic pigment derivative which introduced one, even if few By generating the sulfonation massive object of said organic pigment compound, and processing the sulfonation massive object of (2) above with the compound containing univalent inorganic ion At least one ionic bond of the inorganic counter ion more than divalent [which had been combined with said sulfonic group] is made to permute by the aforementioned univalent inorganic ion. The manufacture approach of the aforementioned organic pigment massive object which changes into the inorganic counter ion more than divalent [which has univalent forward electrification at least], generates a counter ion permutation massive object, washes the counter ion permutation massive object of (3) above, and includes removing the inorganic ion which has not been combined with the aforementioned sulfonic group.

[Claim 8] The approach according to claim 7 of making dissolve an organic pigment compound, and an aforementioned sulfonation organic pigment compound or an aforementioned sulfonation organic pigment derivative in a cosolvent, and generating a sulfonation massive object by removing a cosolvent from the obtained solution.

[Claim 9] The approach according to claim 7 of adding the water solution of a sulfonation organic pigment compound or a sulfonation organic pigment derivative to the aqueous suspension of the aforementioned organic pigment compound, and generating a sulfonation massive object by removing suspension intermediation and water.

[Claim 10] An approach given in any 1 term of claims 7–9 whose compound containing the aforementioned univalent inorganic ion is an alkali-metal hydroxide.

[Claim 11] An approach given in any 1 term of claims 7–10 which washes the aforementioned counter ion permutation massive object with ion exchange water.

[Claim 12] Dispersion liquid containing the particle which pulverizes said organic pigment massive object according to claim 1, and is obtained, a dispersant, and water.

[Claim 13] Dispersion liquid according to claim 12 whose total equivalent of the metal ion contained in 1g of dispersion liquid is below the 80 time equivalent of the neutralization equivalent of the sulfonic group in 1g of dispersion liquid.

[Claim 14] The drainage system ink constituent containing the particle obtained from said organic pigment massive object according to claim 1, a dispersant, and water.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a drainage system ink constituent at a pigment massive object and its manufacture approach, pigment drainage system dispersion liquid, and a list. If the new pigment massive object by this invention is used, a pigment distributes good, the pigment dispersion liquid of a drainage system with small viscosity change and particle-size change of a pigment are easily obtained at the time of subsequent storage, and these drainage system pigment dispersion liquid can be suitably used as a coloring agent of drainage system ink, such as ink for ink jet printers, or ink for writing implements.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, as coloring agents, such as ink for ink jet printers, and ink for writing implements, since it excels in the robustness instead of a color, much utilization of a pigment has been considered. In this case, since a pigment does not have the solubility to water unlike a color, it is important for it to distribute a pigment to stability by the particle underwater. As an approach of making it easy to get a pigment wet in water generally, and preventing sedimentation of a pigment, various surfactants, aquosity resin, etc. are used as a dispersant, it uses together and adds, dispersers, such as a Sand grinder and a ball mill, are used, and independent or the approach of making pigment particle diameter detailed is performed.

[0003] for example, the writing implement whose dispersant become JP,54-10023,A from a pigment, a dispersant, and an aquosity medium, and is the polymer which has a hydrophilic part and an oleophilic part and whose aquosity medium is the hydrophilic organic solvent of a non-volatile — service water — the sex ink constituent is indicated. The recording ink which becomes JP,56-147871,A from the aquosity medium which contains a pigment, a macromolecule dispersant, and a nonionic surfactant at least is indicated. The pigment and color of an affiliated color are used together in JP,56-155262,A, and the recording ink which improved stability is reported to it. However, in order to have used these ink constituents for the capillary of a writing implement, and the nozzle with the detailed ink jet printer head to which high resolution-ization progresses increasingly in recent years, there was a problem of the problem of condensation of a distributed pigment particle and physical-properties values, such as viscosity, changing, and stability was inadequate.

[0004] In order to cancel the aforementioned fault, the chemistry property of a dispersant is denaturalized, or surface treatment of a pigment etc. is performed, and many techniques which aimed at improvement in stability are reported. The ink constituent for ink jets which used the polymer dispersant as a dispersant is reported by JP,4-85375,A. For example, to JP,5-179183,A Sex pigment content ink is indicated. the ink jet printer which made the hydrophilic part and hydrophobic part in the molecule frame of a polymer dispersant arrange regularly — service water — moreover, drafting using the pigment which performed and carried out hydrophilization of the adsorption treatment of a nonionic surface active agent to it after processing the void on the front face of a pigment in JP,4-23666,B by N-alkanolamine — service water — sex pigment ink etc. is indicated. Thus, the pigment dispersion liquid which aimed at improvement in stability were able to raise the stability of pigment dispersion liquid until it is made by leaps and bounds by denaturing the chemistry property of a dispersant or performing surface treatment etc. to a pigment. However, the above-mentioned all directions method was the distributed stabilization technique for the carbon black whose polarity is porosity greatly mainly comparatively.

[0005] On the other hand, generally, since the polarity on the front face of a particle is low, strong adsorption of a dispersant cannot obtain an organic pigment easily. Then, the part which has a dispersant and compatibility beforehand, or the pigment derivative which introduced the polar group is made to stick to a pigment front face, and the technique using this as an adsorption site of a dispersant is reported. The coating or printing ink using such a pigment derivative is indicated by JP,58-28303,B, JP,5-98200,A, and JP,8-3049,B each official report. However, since these techniques were made focusing on the pigment-content powder system of a non-drainage system, the direct application to a water nature powder system was difficult.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention person had good dispersibility, as a result of repeating research wholeheartedly in order to obtain drainage system organic pigment dispersion liquid excellent in storage stability, he processed the front face of the sulfonated organic pigment massive object by the monovalent counter ion, and when the organic pigment massive object which changed the massive body surface into the forward electrification condition was used, he found out that the drainage system organic pigment dispersion liquid which have the outstanding dispersibility and the storage stability which are made into the object were obtained. This

invention is based on such knowledge.

[0007] Therefore, the object of this invention offers the organic pigment massive object used as the raw material of the drainage system organic pigment dispersion liquid which have the outstanding dispersibility and storage stability, and its manufacture approach.

[0008] Moreover, another object of this invention offers the pigment drainage system dispersion liquid obtained from the aforementioned organic pigment massive object, and a drainage system ink constituent.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention — (1) organic pigment compound and (2) — said organic pigment compound — a sulfonic group — the sulfonation organic pigment compound which introduced one even if few — or the derivative of said organic pigment compound — a sulfonic group — the sulfonation organic pigment derivative which introduced one even if few, and (3) — the univalent inorganic counter ion combined with said sulfonic group, and (4), while combining with said sulfonic group It is related with the massive object of said organic pigment characterized by the front face carrying out forward electrification as a whole including the inorganic counter ion more than divalent [which has univalent forward electrification at least].

[0010] This invention is the manufacture approach of the aforementioned organic pigment massive object. Moreover, the organic pigment compound of (1) above, said organic pigment compound — a sulfonic group — the derivative of the sulfonation organic pigment compound which introduced one even if few, or said organic pigment compound — a sulfonic group — by contacting the sulfonation organic pigment derivative which introduced one, even if few By generating the sulfonation massive object of said organic pigment compound, and processing the sulfonation massive object of (2) above with the compound containing univalent inorganic ion At least one ionic bond of the inorganic counter ion more than divalent [which had been combined with said sulfonic group] is made to permute by the aforementioned univalent inorganic ion. It changes into the inorganic counter ion more than divalent [which has univalent forward electrification at least], a counter ion permutation massive object is generated, the counter ion permutation massive object of (3) above is washed, and it is related with the manufacture approach of the aforementioned organic pigment massive object including removing the inorganic ion which has not been combined with the aforementioned sulfonic group.

[0011] Furthermore, this invention relates also to the aquosity dispersion liquid containing the organic pigment particle which pulverizes said organic pigment massive object and is obtained, and a water-color-ink constituent.

[0012] In this description, an "organic pigment massive object" is a solid-state with which the crystals of an organic pigment compound mainly gather, and are formed, for example, a particle with a particle size of about 10nm or more, or fine particles, a granule with a particle size of about 1mm or more, and a nodule object with a particle size of about 1cm or more are included.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Especially the organic pigment compound contained in the organic pigment massive object by this invention cannot be limited, and can be the Quinacridone system pigment, a phthalocyanine system pigment, an azo system pigment, a kino FUTARON system pigment, or an isoindolinone system pigment. Moreover, a hue cannot be limited, either and they can be a Magenta pigment compound, a yellow pigment compound, or a cyanogen pigment compound.

[0014] As a Magenta pigment, the C.I. pigment red 122 and 202 which is the Quinacridone system pigment for example, 209, or the C.I. pigment violet 19 is desirable. in addition, for example C. I. pigment red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 17, 22, 23, 30, 31, 38, 88, 112, 114, 123, 146, 149, 166, 168, 170, 172, 177, 178, 179, 185, and 190, 193 or 219 can be mentioned.

[0015] As a yellow pigment, for example The C.I. pigment yellow 1 (fast yellow G), 2, 3, 5, 6, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 24, 55, 74, 81, 83 (Diarylide Yellow HR), 95, 97, 98, 100, 101, 104, 108, 117, 120, 138, or 153 can be mentioned, in addition the C.I. pigment yellow 109 which is an isoindolinone system pigment, or 110 can be mentioned.

[0016] The C.I. pigment blue 15 (copper phthalocyanine blue R) which is a phthalocyanine system pigment as a cyanogen pigment, for example, 15:1, 15:2, 15:3 (copper phthalocyanine blue G), 15:4, 15:6 (copper phthalocyanine blue E), or 16 — further C. I. pigment blue 56, 60, C.I. pigment Orange 5, 13, 16, 36, and 43 or 51 and C.I. pigment Green 7 and 10, or 36 can be mentioned. It is the C.I. pigment blue 15 which is a phthalocyanine system pigment, or 16 especially preferably.

[0017] The organic pigment massive object by this invention is one-sort independent, or the aforementioned pigment can be used for it, combining two or more sorts suitably.

[0018] The organic pigment massive object by this invention can be prepared by the following approaches. namely, the organic pigment compound and said organic pigment compound of (1) above — a sulfonic group — the derivative of the sulfonation organic pigment compound which introduced one even if few, or said organic pigment compound — a sulfonic group — generation process [of a sulfonation massive object]; which generates the sulfonation massive object of said organic pigment compound by contacting the sulfonation organic pigment derivative which introduced one even if few

(2) By processing the aforementioned sulfonation massive object with the compound containing univalent inorganic ion At least one ionic bond of the inorganic counter ion more than divalent [which had been combined with said sulfonic group] is made to permute by the aforementioned univalent inorganic ion. Generation process [of a counter ion permutation massive object]; which changes into the inorganic counter ion more than divalent [which has forward electrification which is univalent at least], and generates a counter ion permutation massive object, and the counter ion permutation massive object of (3) above are washed. It can prepare by the manufacture approach

containing inorganic deionizer process; of removing the inorganic ion which has not been combined with the aforementioned sulfonic group.

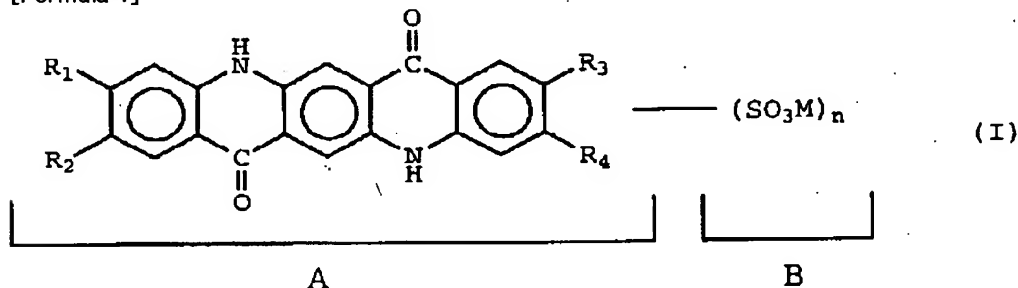
[0019] The generation process of the aforementioned sulfonation massive object is a process which introduces a sulfonic group into the organic pigment generally manufactured in the state of a massive object. In order to introduce a sulfonic group, it can carry out by mixing a sulfonation organic pigment compound or a sulfonation organic pigment derivative in said organic pigment compound.

[0020] By processing an organic pigment compound by the usual sulfonation reaction (for example, processing by the oleum), preparation of a sulfonation organic pigment compound can introduce a sulfonic group, and can be carried out easily. Preparation of a sulfonation organic pigment derivative can be similarly carried out easily by processing an organic pigment derivative by the aforementioned usual sulfonation reaction.

[0021] An organic pigment compound, and a sulfonation organic pigment compound or a sulfonation organic pigment derivative is specifically mixed. It is made to ***** to an aqueous solvent (for example, sulfuric acid) with strong solvent power. In the water solution An organic solvent After adding for example, (benzene, toluene, or a hexane), permuting a melt from an aqueous phase to an organic phase and removing an aqueous phase, the organic solvent of an organic phase is volatilized and the pigment massive object of the object which introduced the sulfonic group can be acquired. Mixing with the aforementioned organic pigment compound, and a sulfonation organic pigment compound or a sulfonation organic pigment derivative can also be carried out, after also being able to carry out the aforementioned organic pigment compound in the phase of the arbitration of the production process generated as a massive object or generating the aforementioned organic pigment compound as a massive object. Or the water solution which contains a sulfonation organic pigment compound or a sulfonation organic pigment derivative in the drainage system suspension system of a pigment compound can be added, and the approach of carrying out the deposition of a sulfonation organic pigment compound or the sulfonation organic pigment derivative to a pigment compound front face can also be used.

[0022] Although it will not be limited especially if it is the compound which can be stabilized and introduced into the target organic pigment compound as an organic pigment derivative, it is desirable to use the compound which has a target organic pigment compound and compatibility and has the same basic frame as the basic frame of the target organic pigment compound, for example. When the target pigment compound is the Quinacridone system organic pigment (for example, the C.I. pigment red 122, 202, and 209, the Magenta pigment which has the Quinacridone frame which corresponds to the C.I. pigment violet 19 at a list), it is for example, general formula (I): [0023] as an organic pigment derivative.

[Formula 1]

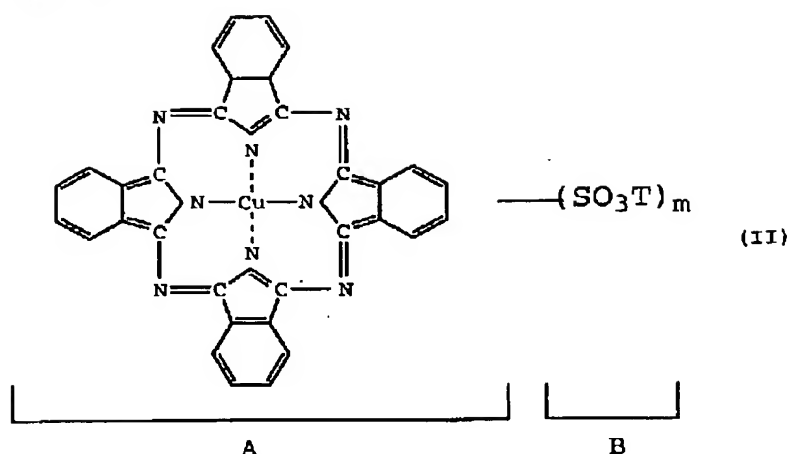


[0024] The compound expressed with [R1, R2, R3, and R4 are a hydrogen atom, a halogen atom (for example, a chlorine atom or a bromine atom), or a methyl group independently among a formula, respectively, M is a pair metal ion, and n is one or more integers (for example, integer of 1-10)] can be used. In the compound expressed with said grade general formula (I) especially The compound all of R1, R2, R3, and whose R4 are hydrogen atoms, or R1 and R4 are a hydrogen atom. The suitable activity of the compound the compound R2 and whose R3 are chlorine atoms, or whose R1 and R4 are a chlorine atom and R2 and whose R3 the compound R2 and whose R3 are methyl groups, or R1 and R4 are a hydrogen atom, and are hydrogen atoms can be carried out.

[0025] Moreover, when the target pigment compound is a copper-phthalocyanine pigment, it is for example, general formula (II): [0026] as an organic pigment derivative.

[Formula 2]

一般式 (I)



[0027] The compound expressed with [T is a pair metal ion among a formula, and m is one or more integers (for example, integer of 1-10)] can be used.

[0028] As for each compound expressed with said general formula (I) or said general formula (II), it is desirable to **** the compound which consists of A blocks which is the basic frame part of an organic pigment, and B blocks which is a part for sulfonic group induction, and has the chemical structure of a dispersoid (pigment compound) and resemblance in A blocks.

[0029] Since the isoindolinone pigment other than an approach which sulfonates a pigment massive object directly by the aforementioned approach can compound as the manufacture approach of the sulfonation object of an isoindolinone pigment from the condensation of 4, 5, 6, and 7-tetra-chloro iso indoline and aromatic series first diamine, the approach by the condensation of 4, 5, 6, and 7-tetra-chloro iso indoline and the sulfonation object of aromatic series first class diamine can also be used.

[0030] Generally an aforementioned sulfonation organic pigment compound or an aforementioned sulfonation organic pigment derivative consists of a part (A blocks) which consists of the chemical structure of a dispersoid (pigment compound) and resemblance, and a sulfonic-acid functional-group part (B blocks) solubilized to a dispersion medium (water) as aforementioned. It has the operation in which A blocks carries out deposition to a pigment compound more firmly than adsorption of the usual dispersant, and, in hydrolysis, B blocks electrifies the surface potential of a lifting and a pigment particle in negative underwater, and since an aforementioned sulfonation organic pigment compound or an aforementioned sulfonation organic pigment derivative has the operation to which the electric repulsive force in the inside of dispersion liquid is raised, it can bring about the effectiveness beyond the effectiveness by the distributed stability operation by the usual dispersant. Furthermore, in the pigment dispersion liquid of this invention mentioned later, the distributed stability of a more suitable pigment particle can be acquired by using a well-known surfactant together.

[0031] The amount of installation of a sulfonic group is the equivalent conversion on the basis of the molecular weight of a pigment compound and the sulfonation organic pigment compound introduced, or the sulfonation organic pigment derivative introduced, and it is desirable that it is 10×10^{-6} Eq or more per 1g of pigment massive objects. When the amount of installation of a sulfonic group turns into less than 10×10^{-6} Eq, the preservation stability of sedimentation of a dispersoid occurring from the dispersion liquid prepared from a pigment massive object may become inadequate. Although especially the upper limit of the amount of installation of a sulfonic group is not limited, if it becomes 60×10^{-6} Eq or more, since the increment in the improvement effectiveness of the preservation stability accompanying the increment in the amount of sulfonic group installation may not no longer be accepted, it is desirable that it is 60×10^{-6} Eq or less from the point of cost.

[0032] Then, the sulfonation massive object acquired according to the aforementioned sulfonation massive object generation process is processed with the compound containing univalent inorganic ion. As a compound containing univalent inorganic ion, a strong base, for example, the hydroxide of alkali metal (for example, a lithium, sodium, or a potassium), or ammonium hydroxide can be mentioned, and it is desirable to process in the sodium-hydroxide water solution which is decinormal - 1 convention extent. A sulfonation massive object is put in into a strong-base water solution, and, specifically, it shakes with a paint shaker etc.

[0033] The aforementioned sulfonation massive object contains many sulfonic groups, and it is thought that the crosslinking bond of the part of them is carried out with the inorganic counter ion more than divalent. For example, it is thought with calcium (calcium) and magnesium (Mg) which are a divalent inorganic counter ion that the crosslinking bond is formed between two sulfonic groups on the same massive object particle or two sulfonic groups on the massive object particle of another ** as shown in drawing 1. If such a sulfonation massive object is processed with a univalent inorganic ion compound, as shown in drawing 2, cleavage of one side of a crosslinking bond will be permuted and carried out with univalent inorganic ion (Na), and it will be thought, for example that it becomes a $-SO_3Mg^+$ radical and a $-SO_3Ca^+$ radical. Therefore, the front face of the counter ion permutation

massive object processed and acquired with the aforementioned univalent inorganic ion compound will be in a forward electrification condition.

[0034] In addition, as an inorganic counter ion more than divalent, an alkaline earth metal (for example, barium, calcium, or magnesium), copper, iron, aluminum, nickel, tin, strontium, or zinc can be mentioned.

[0035] As for extent of processing with a univalent inorganic ion compound, it is desirable to carry out to extent which the surface charge of a counter ion permutation massive object just becomes.

[0036] Then, by this invention approach, the aforementioned counter ion permutation massive object is washed, and the inorganic deionizer process of removing the inorganic ion which has not been combined with the aforementioned sulfonic group is performed. Although the penetrant remover which can be used is not limited as long as it is the aqueous liquid which does not contain ion in extent in which a salt is dissolved, it is desirable to, use the mixed liquor (for it to be effective in raising the permeability to a massive object) of ion exchange water or water, and ethyl ether for example.

[0037] Underwater, homogeneity can be distributed underwater and the drainage system dispersion liquid by this invention can prepare the aforementioned pigment massive object. The well-known distributed approach can be used conventionally in itself [of dispersion liquid / preparation approach].

[0038] For example, in accordance with the addition of said pigment massive object by this invention which carried out surface treatment, the aqueous vehicle in which the proper dispersant was beforehand dissolved in the proper amount is prepared, and said organic pigment massive object which carried out surface treatment is added. Next, an organic pigment massive object is made detailed using a well-known disperser (for example, mixed grinding machines, such as a bead mill and a jet mill). Then, when the big and rough particle is contained, it is desirable to remove those big and rough particles by the centrifugal separation processing which uses a centrifugal separator, filtering, etc.

[0039] As for the content of the pigment in pigment dispersion liquid, it is desirable that it is the range of 5 weight sections - 70 weight section. If pigment concentration is made under into 5 weight sections, when adding an additive to pigment dispersion liquid and processing it as the ink for ink jets, or ink for writing implements, the constraint of an addition which comes from the solid content of various addition components will be received. Furthermore, the distributed effectiveness (the amount of solid-state pigments which can be processed to unit time amount) in distribution falls. If pigment concentration is made [more] than 70 weight sections, hyperviscosity-ization of dispersion liquid will take place and distributed effectiveness will fall too.

[0040] In addition, a metal ion mixes in the aforementioned distributed process. This is based on the metal ion contained in the contamination from a disperser, or a dispersant. Therefore, in the inorganic deionizer process of preparing the aforementioned pigment massive object, it is desirable to wash a massive object in consideration of mixing of the metal ion in the aforementioned distributed process.

[0041] The dispersant which can be used for the drainage system dispersion liquid of this invention is maintainable where the pigment particle ground minutely is distributed, and further, when they condense and a big aggregated particle is formed, they are unfolded, it considers as a primary particle or a small aggregated particle, and as long as it has the operation which prevents these pigment particles condensing again, it is not limited. In this invention, if the example of a dispersant of having such effectiveness is given, it will be as follows.

[0042] Since B blocks of a sulfonation organic pigment compound or a sulfonation organic pigment derivative need to hydrolyze and it needs to be charged in negative in this invention as aforementioned, an anionic dispersant is the most desirable. In addition, the nonionic (Nonion) dispersant which brings about steric hindrance repulsive force can also be used.

[0043] As an anionic dispersant, for example A higher-fatty-acid salt, a high-class alkyl dicarboxylic acid salt, Fatty alcohol sulfate, a high-class alkyl sulfonate, alkylbenzene sulfonates, Alkyl naphthalenesulfonate, the salt of a naphthalene sulfonic acid, the salt of formaldehyde polycondensation, The salt of the condensate of a higher fatty acid and amino acid, a dialkyl sulfo succinate salt, Alkyl sulfo succinate, naphthenate, alkyl ether carboxylate, Acyl peptide, alpha-olefin sulfonate, sodium N-acyl methyl taurate, Alkyl ether sulfate, the second class higher-alcohol ethoxy sulfate, Monoglylsulfate, an alkyl ether phosphoric ester salt, an alkyl phosphoric ester salt, A polyoxyethylene-alkyl-ether ammonium-sulfate salt, a polyoxyethylene-alkyl-ether sodium-sulfate salt, A polyoxyethylene-alkyl-phenyl-ether ammonium-sulfate salt, A polyoxyethylene-alkyl-phenyl-ether sodium-sulfate salt, polyoxyethylene alkyl-sulfuric-acid monoethanolamine, A polyoxyethylene-alkyl-ether ammonium phosphate salt, a polyoxyethylene-alkyl-ether potassium phosphate salt, Low-molecular-weight dispersants, such as polyoxyethylene-alkyl-ether phosphoric acid diethanolamine, alkyl naphthalene sulfonic-acid sodium, and sodium lauryl sulfate, can be mentioned.

[0044] As a giant-molecule dispersant, there is alkali meltable mold pitch powder and copolymers, such as an acrylic acid, styrene and acrylic ester, a methacrylic acid and an acrylic acid, methacrylic ester and styrene, and a maleic acid, can be mentioned, for example. As a neutralizer for dissolving a macromolecule dispersant in water, ammonia or alkanolamines (monoethanolamine, N, and N-dimethylethanolamine, diethanolamine, N-butyl ethanolamine, triethanolamine, etc.) can be used.

[0045] As a dispersant of the Nonion nature which can be used in this invention For example, a fluorochemical surfactant, a silicone system surface active agent, polyoxyethylene sorbitan monolaurate, Polyoxyethylenesorbitan monostearate, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, The ethyleneoxide addition product (acetylene glycol alcoholic ethyleneoxide) of sorbitan monostearate, an acetylene glycol, and an acetylene glycol, A propyl ethanol amide, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, etc. can be mentioned.

[0046] As for the loadings of said dispersant, it is desirable that it is the range of the 0.1 weight section – 200 weight section to the pigment 100 weight section in order to raise the homogeneity dispersibility of a pigment particle further. Distributed stability is not securable in it being under the 0.1 weight section. It has hyperviscosity-ization etc., and when the 200 weight sections were exceeded and it applies to the ink for ink jet printers, or the ink for writing implements, it may have an adverse effect on physical properties.

[0047] In addition to the water which is the main solvent, the pigment dispersion liquid of this invention can add a high boiling point low volatility water solubility organic solvent as desiccation prevention or a cure against freezing. As these examples, polyhydric alcohol, such as ethylene glycol, a diethylene glycol, propylene glycol, a polyethylene glycol, a glycerol, and diglycerol, can be mentioned.

[0048] The pigment dispersion liquid of this invention can include benzoic-acid, dichlorophen, hexachlorophene, sorbic-acid, p-HIDOROSHIKI benzoate, ethylenediaminetetraacetic acid salt, sodium-dehydroacetate, 1, 2-BEZOCHI azo phosphorus-3-ON (product name: product made from pro cheating-on-the-fare XLII;ICI), 3, and 4-iso thiazoline-3-ON etc. if needed for the object, such as pH regulators, such as other additives, for example, a potassium dihydrogenphosphate, and disodium hydrogenphosphate, mildewproofing, preservation from decay, or rust proofing.

[0049] The ink constituent by this invention can be prepared by the well-known approach from the aforementioned drainage system pigment dispersion liquid.

[0050] The amount of installation of the sulfonic group in the preparation process of the aforementioned pigment massive object and the preparation process of dispersion liquid, the amount of installation of a univalent metallic ion and the amount of installation of the metal ion more than divalent, the amount of mixing of the metal ion to the inside of dispersion liquid, etc. as a sample, and the amount of installation can be checked with suitable instrument for analysis (for example, elemental-analysis device), and they can be managed and controlled.

[0051]

[Function] Next, the principle of this invention is explained along with a drawing. But this invention is not limited by the following explanation.

[0052] Although drawing 1 introduced the sulfonic group as aforementioned, it is the explanatory view showing typically the model of the surface state of the pigment massive object which omits washing processing by the univalent metallic ion. In the pigment massive object a of drawing 1, and the pigment massive object b, the crosslinking bond is formed with the divalent metal ion which exists as a counter ion of a sulfonic group.

[0053] this invention persons found out that more than the neutralization equivalent of a sulfonic group, then the preservation stability of pigment dispersion liquid improved the total value of the value which multiplied by the content expressed with the equivalent of each pair metal ion, and the inverse number of the valence of each ion as an amount of pair metal ions introduced into the sulfonic group of an organic pigment massive object by leaps and bounds. Before distributing underwater the organic massive object which introduced the sulfonic group as the concrete art, it found out processing in the water solution of the hydroxide of a univalent metallic ion, and washing with ion exchange water further.

[0054] The model of the surface state of the organic massive object which processed the sulfonic group installation organic massive object with the univalent metallic ion hydroxide to drawing 2, and was further washed with ion exchange water by this invention approach to it is shown typically. or [that the crosslinking bond over the pigment massive object c and the pigment massive object d will be lost by permuting and carrying out cleavage of one side of a crosslinking bond with univalent inorganic ion, and becoming a $\text{-SO}_3\text{Mg}^+$ radical and a $\text{-SO}_3\text{Ca}^+$ radical as shown in drawing 2 if the aforementioned sulfonation massive object as shown in drawing 1 is processed with a univalent inorganic ion compound] — or it decreases. Therefore, the front face of the counter ion permutation massive object processed and acquired with the aforementioned univalent inorganic ion compound will be in a forward electrification condition.

[0055] Here, based on drawing 1 and model drawing of drawing 2, the orientation condition of the metal ion as a counter ion of a pigment massive object and the storage stability of pigment dispersion liquid are considered.

[0056] It is well-known data that the storage stability of pigment dispersion liquid acts on electric repulsive force or the force by the steric hindrance by adsorption of a macromolecule. This invention is based on the former electric repulsive force, is made, and whether the pair metal ion of the sulfonic group of a pigment massive object dissociates how much, and enlarges electric repulsive force takes it into consideration, and it is made. If the aforementioned pigment massive object is distributed underwater, dissociation of the metal ion by hydrolysis will be cut similarly in drawing 1 and model drawing of drawing 2, but when it is drawing 1 which has the bridge formation-ionic bond over between pigments from the first, unless the dissociative reaction of the metal ion by hydrolysis progresses thoroughly, the ionic bond between pigment particles is not lost thoroughly, but the aggregate of a pigment particle becomes easy to generate it. Moreover, with the massive object shown in drawing 2 which does not have the bridge formation-ionic bond over between pigment massive objects from the first, since a pigment particle is independently even if the dissociative reaction of the metal ion by hydrolysis does not progress thoroughly, generating of an aggregate and the viscosity change accompanying it are controlled. Therefore, it is thought that the storage stability of pigment dispersion liquid will improve.

[0057]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, these do not limit the range of this invention.

[0058] (Example 1)

(1) Stirring the Quinacridone 10 weight section in the oleum (25% article of SO₃ concentration) 80 weight section of 5–10 degrees C of preparation of a Magenta pigment massive object, it applied for 15 minutes and added. After stirring the obtained mixture at 15–20 degrees C for further 10 hours, it poured in into the iced water 1000 weight section. It washed, after filtering the produced suspension, and the obtained product was dried, and the sulfonation organic pigment derivative used for this invention was obtained. The average molecular weight of the obtained sulfonation organic pigment derivative is 480, and one sulfonic group was introduced per Quinacridone 1 molecule. [0059] In this way, the mono-sulfonation organic pigment derivative (1.44 weight sections) and the C.I. pigment red 122 (200 weight sections) which were obtained were dissolved with 12 convention sulfuric acid. Then, after having added benzene in this water solution, moving said Magenta pigment and the mono-sulfonation organic pigment derivative to the oil phase and removing a sulfuric-acid solution part, the sulfonation massive object of the C.I. pigment red 122 was acquired by evaporating benzene.

[0060] Next, the sulfonation massive object of the obtained Magenta pigment was washed several times by 1 convention sodium hydroxide, and impurities, such as benzene, were removed. Then, ion exchange water washed further and the surface treatment Magenta pigment massive object by this invention was acquired.

[0061] (2) the surface treatment Magenta pigment massive object of the quantum above of a metal ion — a platinum basin — carrying — a sulfuric acid — adding — ashing of said massive object — carbonization was performed. The ashed sample was melted with dilute hydrochloric acid, and the ICP quantometer (the SEIKO electronic industry company make; SPS-4000) performed elemental analysis. The amount of installation of each metal ion as a counter ion of the sulfonic group of the aforementioned surface treatment Magenta pigment massive object (M) was calculated in the following formulas.

[0062] By the formula of the $M = M_a - M_b$ above, M is the amount of installation of a metal ion, M_a is the amount of metal ions in the surface-treatment Magenta pigment massive object by this invention which performed alkali cleaning and ion-exchange-water washing to the sulfonation massive object which introduced said sulfonation organic pigment derivative into said organic pigment, and obtained it, and M_b is the amount of metal ions in the Magenta pigment massive object which performed alkali cleaning and ion-exchange-water washing to the organic pigment massive object which has not introduced said sulfonation organic pigment derivative into said organic pigment.

[0063] The amount of installation of the univalent metal ion per 1g of surface treatment Magenta pigment massive objects prepared in the aforementioned example 1 (1) was $10 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Moreover, the amount of installation of the metal ion more than divalent was $15 \times 10^{-6} \text{Eq}$.

[0064] (3) After processing the quantum sample [the surface treatment Magenta pigment massive object prepared in the aforementioned example 1 (1)] of a sulfonic group with the oxygen flask combustion method and making a hydrogen-peroxide-solution absorb 0.3%, the quantum of the sulfate ion (divalent) was carried out with ion chromatography (:2000made from die ONEKUSU i), and it converted into the sulfonic group (univalent). The amount of sulfonic-acid installation per [which was prepared in the aforementioned example 1 (1)] 1g of surface treatment Magenta pigment massive objects was $15 \times 10^{-6} \text{Eq}$.

[0065] (4) The electrification property of the electrification property surface treatment Magenta pigment massive object of a massive body surface was searched for in the following formulas.

[0066] By the formula of the $C = (M_1 + M_2 / 2.5) - S$ above, C is the amount of electrifications per 1g of surface treatment Magenta pigment massive objects. M_1 is the introductory equivalent of the univalent metallic ion per 1g of said surface treatment massive objects. M_2 is the introductory equivalent of the metal ion more than divalent [per 1g of said surface treatment massive objects], and S is the sulfonic group installation equivalent per 1g of said surface treatment massive objects. The numeric value 2.5 in a formula In the case of an example 1, it is the value calculated from the amount of installation and the valence of a metal ion of the metal ion more than divalent.

[0067] From equivalent conversion of a sulfonic group and a metal ion (metal ion more than univalent and divalent), the amount of electrifications per [which was prepared in the example 1 (1)] 1g of surface treatment Magenta pigment massive objects is calculated with the forward electrification condition of $1 \times 10^{-6} \text{Eq}$.

[0068] (5) The surface treatment Magenta pigment massive object 20 weight section obtained in the preparation aforementioned example 1 of Magenta pigment dispersion liquid (1). The styrene-acrylic resin (activity; average-molecular-weight = as dispersant 7000; acid-number =200; ammonia neutralization) 4 weight section of an alkali neutralization mold and the ion-exchange-water 76 weight section are mixed. After making it distribute for 1 hour using a Sand grinder (the Inoue factory incorporated company make), by centrifugal processing, the big and rough particle was removed and the Magenta pigment dispersion liquid of this invention were obtained.

[0069] (6) About the Magenta pigment dispersion liquid obtained in the amount of metal ions in dispersion liquid, and the amount of sulfonic groups aforementioned example 1 (5), the quantum of all the metal ions in dispersion liquid was performed by the approach given in said example 1 (2), and the same approach. Consequently, the sum total equivalent of the univalent metallic ion in 1g of Magenta pigment dispersion liquid prepared in said example 1 (5) and the metal ion more than divalent was $125 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Since the sum total equivalent of the amount of metal ions introduced into the pigment massive object by the surface treatment indicated in said example 1 (2) is $5 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid, the metal ion mixed at the dispersion-liquid preparation process in said example 1 (5) is $120 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid. Moreover, $3 \times 10^{-6} \text{Eq}$ of sulfonic groups was contained in 1g of Magenta pigment dispersion liquid prepared in the aforementioned example 1 (5). Therefore, the sum total content of the metal ion contained in 1g of Magenta pigment dispersion liquid hits by 47.67 times the sulfonic group introduced into the surface treatment Magenta pigment massive object.

[0070] (Example 2)

(1) In the example 2 of ***** of a Magenta pigment massive object C. I. pigment red 122 (it omits the following R-122) 50 weight section, C. The I. pigment red 202(it omits the following R-202) 5 weight section, the C.I. pigment red 209(it omits the following R-209) 5 weight section, and the C.I. pigment violet 19 (it omits the following V-19) 50 weight section, The surface treatment Magenta pigment massive object was acquired by the approach of a publication, and the same approach in the example 1 (1) using the mono-sulfonation organic pigment derivative 0.792 weight section manufactured in the example 1 (1).

[0071] In this way, the amount of univalent metallic ion installation per [which was obtained] 1g of surface treatment Magenta pigment massive objects was $10 \times 10^{-6} \text{Eq}$, and the amount of metal ion installation more than divalent was $15 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Moreover, the amount of sulfonic group installation per 1g of said surface treatment massive objects is $15 \times 10^{-6} \text{Eq}$, therefore said surface treatment massive object is in a $7 \times 10^{-6} \text{Eq}$ (perg) forward electrification condition.

[0072] (2) In the ion-exchange-water 53.89 weight section which dissolved the preparation phosphoric-acid 2 potassium 0.1 weight section of Magenta pigment dispersion liquid, and the 1 and 2-benzothiazoline-3-ON (pro cheating-on-the-fare XL-2; Zeneka Co.) 0.01 weight section Said surface-preparation Magenta pigment massive object 30 weight section, the polyoxyethylene (C= 4) phenyl ether 6 weight section, and the diethylene-glycol 10 weight section were mixed, the distributed process was carried out to said example 1 (5) by the approach of a publication, and the same approach, and Magenta pigment dispersion liquid were prepared.

[0073] In this way, the sum total equivalent of the univalent metal ion in 1g of obtained Magenta pigment dispersion liquid and the metal ion more than divalent was $322 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Since the sum total equivalent of the amount of metal ions introduced into the pigment massive object by the surface treatment indicated in said example 2 (1) is $12 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid, the metal ion mixed at the aforementioned dispersion-liquid-preparation process is $310 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid. Moreover, $4.5 \times 10^{-6} \text{Eq}$ of sulfonic groups was contained in the 1g of the aforementioned Magenta pigment dispersion liquid. Therefore, the sum total content of the metal ion contained in 1g of Magenta pigment dispersion liquid hits by 71.56 times the sulfonic group introduced into the surface treatment Magenta pigment massive object.

[0074] (Example 3)

(1) In the example 3 of ***** of a Magenta pigment massive object, the surface treatment Magenta pigment massive object was acquired by the same approach as an example 1 (1) using V-19 (200 weight sections) and the mono-sulfonation organic pigment derivative 2.88 weight section manufactured in said example 1 (1).

[0075] In this way, the amount of univalent metallic ion installation per [which was obtained] 1g of surface treatment Magenta pigment massive objects was $15 \times 10^{-6} \text{Eq}$, and the amount of metal ion installation more than divalent was $40 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Moreover, the amount of sulfonic group installation per 1g of said surface treatment massive objects is $30 \times 10^{-6} \text{Eq}$, therefore said surface treatment massive object is in a $1 \times 10^{-6} \text{Eq}$ (perg) forward electrification condition.

[0076] (2) In the ion-exchange-water 43.99 weight section which dissolved the preparation 1 of Magenta pigment dispersion liquid, and the 2-benzothiazoline-3-ON (pro cheating-on-the-fare XL-2; Zeneka Co.) 0.01 weight section The surface treatment Magenta pigment massive object 40 weight section obtained in said example 3 (1), The styrene-acrylic resin (activity; average-molecular-weight = as dispersant 7000; acid-number =200; ammonia neutralization) 6 weight section of an alkali neutralization mold, The propyl sulfo sodium-succinate 2 weight section and the diethylene-glycol 8 weight section were mixed, the distributed process was carried out to said example 1 (5) by the approach of a publication, and the same approach, and Magenta pigment dispersion liquid were prepared.

[0077] In this way, the sum total equivalent of the univalent metal ion in 1g of obtained Magenta pigment dispersion liquid and the metal ion more than divalent was $92 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Since the sum total equivalent of the amount of metal ions introduced into the pigment massive object by surface treatment given in said example 3 (1) is $22 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid, the metal ion mixed at the aforementioned dispersion-liquid preparation process is $70 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid. Moreover, $8 \times 10^{-6} \text{Eq}$ of sulfonic groups was contained in the 1g of the aforementioned Magenta pigment dispersion liquid. Therefore, the sum total content of the metal ion contained in 1g of Magenta pigment dispersion liquid hits by 11.5 times the sulfonic group introduced into the surface treatment Magenta pigment massive object.

[0078] (Example 4)

(1) In the example 4 of ***** of a Magenta pigment massive object, the surface treatment Magenta pigment massive object was acquired by the same approach as an example 1 (1) using R-122 (300 weight sections) and the mono-sulfonation organic pigment derivative 2.88 weight section manufactured in the example 1 (1).

[0079] In this way, the amount of univalent metallic ion installation per [which was obtained] 1g of surface treatment Magenta pigment massive objects was $15 \times 10^{-6} \text{Eq}$, and the amount of metal ion installation more than divalent was $30 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Moreover, the amount of sulfonic group installation per 1g of said surface treatment massive objects is $20 \times 10^{-6} \text{Eq}$, therefore said surface treatment massive object is in a $12 \times 10^{-6} \text{Eq}$ (perg) forward electrification condition.

[0080] (2) The surface treatment Magenta pigment massive object 40 weight section and the propyl sulfo sodium-succinate 8 weight section which were obtained in the preparation aforementioned example 4 of Magenta pigment dispersion liquid (1) were mixed with the ion-exchange-water 52 weight section, the distributed process was carried out to said example 1 (5) by the approach of a publication, and the same approach, and Magenta pigment dispersion liquid were prepared.

[0081] In this way, the sum total equivalent of the univalent metal ion in 1g of obtained Magenta pigment dispersion liquid and the metal ion more than divalent was $258 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Since the sum total equivalent of the amount of metal ions introduced into the pigment massive object by the surface treatment indicated in said example 4 (1) is $18 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid, the metal ion mixed at the aforementioned dispersion-liquid preparation process is $240 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid. Moreover, $8 \times 10^{-6} \text{Eq}$ of sulfonic groups was contained in the 1g of the aforementioned Magenta pigment dispersion liquid. Therefore, the sum total content of the metal ion contained in 1g of Magenta pigment dispersion liquid hits by 32.25 times the sulfonic group introduced into the surface treatment Magenta pigment massive object.

[0082] (Example 5)

(1) In the example 5 of ***** of a Magenta pigment massive object, the surface treatment Magenta pigment massive object was acquired by the same approach as an example 1 (1) using R-122 (400 weight sections) and the mono-sulfonation organic pigment derivative 9.6 weight section manufactured in the example 1 (1).

[0083] In this way, the amount of univalent metallic ion installation per [which was obtained] 1g of surface treatment Magenta pigment massive objects was $10 \times 10^{-6} \text{Eq}$, and the amount of metal ion installation more than divalent was $120 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Moreover, the amount of sulfonic group installation per 1g of said surface treatment massive objects is $50 \times 10^{-6} \text{Eq}$, therefore said surface treatment massive object is in a $8 \times 10^{-6} \text{Eq}$ (perg) forward electrification condition.

[0084] (2) The surface-preparation Magenta pigment massive object 5 weight section obtained in the preparation aforementioned example 5 of Magenta pigment dispersion liquid (1), the styrene-acrylic resin (activity; average-molecular-weight = as dispersant 7000; acid-number = 200; ammonia neutralization) 1 weight section of an alkali neutralization mold, and the ion-exchange-water 94 weight section were mixed, the distributed process was carried out to said example 1 (5) by the approach of a publication, and the same approach, and Magenta pigment dispersion liquid were prepared.

[0085] In this way, the sum total equivalent of the univalent metal ion in 1g of obtained Magenta pigment dispersion liquid and the metal ion more than divalent was $91.5 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Since the sum total equivalent of the amount of metal ions introduced into the pigment massive object by the surface treatment indicated in said example 5 (1) is $6.5 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid, the metal ion mixed at the aforementioned dispersion-liquid preparation process is $85 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid. Moreover, $2.5 \times 10^{-6} \text{Eq}$ of sulfonic groups was contained in the 1g of the aforementioned Magenta pigment dispersion liquid. Therefore, the sum total content of the metal ion contained in 1g of Magenta pigment dispersion liquid hits by 36.6 times the sulfonic group introduced into the surface treatment Magenta pigment massive object.

[0086] (Example 6)

(1) In the example 6 of ***** of a Magenta pigment massive object, the surface treatment Magenta pigment massive object was acquired by the same approach as an example 1 (1) using R-122 (400 weight sections) and the mono-sulfonation organic pigment derivative 9.6 weight section manufactured in the example 1 (1).

[0087] In this way, the amount of univalent metallic ion installation per [which was obtained] 1g of surface treatment Magenta pigment massive objects was $40 \times 10^{-6} \text{Eq}$, and the amount of metal ion installation more than divalent was $70 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Moreover, the amount of sulfonic group installation per 1g of said surface treatment massive objects is $50 \times 10^{-6} \text{Eq}$, therefore said surface treatment massive object is in a $28 \times 10^{-6} \text{Eq}$ (perg) forward electrification condition.

[0088] (2) In the ion-exchange-water 87.99 weight section which dissolved the preparation 1 of Magenta pigment dispersion liquid, and the 2-benzothiazoline-3-ON (pro cheating-on-the-fare XL-2; Zeneka Co.) 0.01 weight section The surface treatment Magenta pigment massive object 10 weight section obtained in said example 6 (1), The styrene-acrylic resin (activity; average-molecular-weight = as dispersant 7000; acid-number = 200; ammonia neutralization) 2 weight section of an alkali neutralization mold was mixed, the distributed process was carried out to said example 1 (5) by the approach of a publication, and the same approach, and Magenta pigment dispersion liquid were prepared.

[0089] In this way, the sum total equivalent of the univalent metal ion in 1g of obtained Magenta pigment dispersion liquid and the metal ion more than divalent was $36 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Since the sum total equivalent of the amount of metal ions introduced into the pigment massive object by the surface treatment indicated in said example 6 (1) is $11 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid, the metal ion mixed at the aforementioned dispersion-liquid preparation process is $25 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid. Moreover, $5 \times 10^{-6} \text{Eq}$ of sulfonic groups was contained in the 1g of the aforementioned Magenta pigment dispersion liquid. Therefore, the sum total content of the metal ion contained in 1g of Magenta pigment dispersion liquid hits by 7.2 times the sulfonic group introduced into the surface treatment Magenta pigment massive object.

[0090] (Example 7)

(1) In the example 7 of ***** of a Magenta pigment massive object, the surface treatment Magenta pigment massive object was acquired by the same approach as an example 1 (1) using V-19 (300 weight sections) and the mono-sulfonation organic pigment derivative 5.76 weight section manufactured in the example 1 (1).

[0091] In this way, the amount of univalent metallic ion installation per [which was obtained] 1g of surface treatment Magenta pigment massive objects was $30 \times 10^{-6} \text{Eq}$, and the amount of metal ion installation more than divalent was $30 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Moreover, the amount of sulfonic group installation per 1g of said surface treatment massive objects is $40 \times 10^{-6} \text{Eq}$, therefore said surface treatment massive object is in a $12 \times 10^{-6} \text{Eq}$ (perg) forward electrification condition.

[0092] (2) The surface treatment Magenta pigment massive object 60 weight section obtained in the preparation aforementioned example 7 of Magenta pigment dispersion liquid (1), The styrene-acrylic resin (activity; average-molecular-weight = as dispersant 7000; acid-number =200; ammonia neutralization) 10 weight section of an alkali neutralization mold, And the propyl sulfo sodium-succinate 2 weight section was mixed in the ion-exchange-water 27.9 weight section which dissolved the phosphoric-acid 2 potassium 0.1 weight section, the distributed process was carried out to said example 1 (5) by the approach of a publication, and the same approach, and Magenta pigment dispersion liquid were prepared.

[0093] In this way, the sum total equivalent of the univalent metal ion in 1g of obtained Magenta pigment dispersion liquid and the metal ion more than divalent was $83 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Since the sum total equivalent of the amount of metal ions introduced into the pigment massive object by the surface treatment indicated in said example 7 (1) is $36 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid, the metal ion mixed at the aforementioned dispersion-liquid preparation process is $47 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid. Moreover, $24 \times 10^{-6} \text{Eq}$ of sulfonic groups was contained in the 1g of the aforementioned Magenta pigment dispersion liquid. Therefore, the sum total content of the metal ion contained in 1g of Magenta pigment dispersion liquid hits by 3.458 times the sulfonic group introduced into the surface treatment Magenta pigment massive object.

[0094] (Example 8)

(1) In the example 8 of ***** of a Magenta pigment massive object, the surface treatment Magenta pigment massive object was acquired by the same approach as an example 1 (1) using R-122 (50 weight sections), V-19 (50 weight sections), and the mono-sulfonation organic pigment derivative 2.16 weight section manufactured in the example 1 (1).

[0095] In this way, the amount of univalent metallic ion installation per [which was obtained] 1g of surface treatment Magenta pigment massive objects was $15 \times 10^{-6} \text{Eq}$, and the amount of metal ion installation more than divalent was $80 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Moreover, the amount of sulfonic group installation per 1g of said surface treatment massive objects is $45 \times 10^{-6} \text{Eq}$, therefore said surface treatment massive object is in a $2 \times 10^{-6} \text{Eq}$ (perg) forward electrification condition.

[0096] (2) The surface treatment Magenta pigment massive object 50 weight section obtained in the preparation aforementioned example 8 of Magenta pigment dispersion liquid (1), the propyl sulfo sodium-succinate 5 weight section, the polyoxyethylene (C= 4) phenyl ether 5 weight section, and the diethylene-glycol 8 weight section were mixed in the ion-exchange-water 43.99 weight section, the distributed process was carried out to said example 1 (5) by the approach of a publication, and the same approach, and Magenta pigment dispersion liquid were prepared.

[0097] In this way, the sum total equivalent of the univalent metal ion in 1g of obtained Magenta pigment dispersion liquid and the metal ion more than divalent was $157.5 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Since the sum total equivalent of the amount of metal ions introduced into the pigment massive object by the surface treatment indicated in said example 8 (1) is $47.5 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid, the metal ion mixed at the aforementioned dispersion-liquid preparation process is $110 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid. Moreover, $22.5 \times 10^{-6} \text{Eq}$ of sulfonic groups was contained in the 1g of the aforementioned Magenta pigment dispersion liquid. Therefore, the sum total content of the metal ion contained in 1g of Magenta pigment dispersion liquid hits by 7 times the sulfonic group introduced into the surface treatment Magenta pigment massive object.

[0098] (Example 9)

(1) In the example 9 of ***** of a Magenta pigment massive object, the surface treatment Magenta pigment massive object was acquired by the same approach as an example 1 (1) using V-19 (200 weight sections) and the mono-sulfonation organic pigment derivative 1.44 weight section manufactured in the example 1 (1).

[0099] In this way, the amount of univalent metallic ion installation per [which was obtained] 1g of surface treatment Magenta pigment massive objects was $10 \times 10^{-6} \text{Eq}$, and the amount of metal ion installation more than divalent was $20 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Moreover, the amount of sulfonic group installation per 1g of said surface treatment massive objects is $15 \times 10^{-6} \text{Eq}$, therefore said surface treatment massive object is in a $3 \times 10^{-6} \text{Eq}$ (perg) forward electrification condition.

[0100] (2) The surface-preparation Magenta pigment massive object 20 weight section obtained in the preparation aforementioned example 9 of Magenta pigment dispersion liquid (1), the styrene-acrylic resin (activity; mean-molecular-weight = as dispersant 7000; acid-number =200; ammonia neutralization) 4 weight section of an alkali neutralization mold, and the diethylene-glycol 5 weight section were mixed in the ion-exchange-water 71 weight section, the distributed process was carried out to said example 1 (5) by the approach of a publication, and the same approach, and Magenta pigment dispersion liquid were prepared.

[0101] In this way, the sum total equivalent of the univalent metal ion in 1g of obtained Magenta pigment dispersion liquid and the metal ion more than divalent was $51 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Since the sum total equivalent of the amount of metal ions introduced into the pigment massive object by the surface treatment indicated in said example 9 (1) is $6 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid, the metal ion mixed at the aforementioned dispersion-liquid preparation process is $45 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid. Moreover, $3 \times 10^{-6} \text{Eq}$ of sulfonic groups was contained in the 1g of the aforementioned Magenta pigment dispersion liquid. Therefore, the sum total content of the metal ion contained in 1g of Magenta pigment dispersion liquid hits by 17 times the sulfonic group introduced into the surface treatment Magenta pigment massive object.

[0102] (Example 10)

(1) Stirring the copper-phthalocyanine pigment (C. I. pigment blue 15:3) 10 weight section in the oleum (25% article of SO₃ concentration) 100 weight section of 5-10 degrees C of preparation of a phthalocyanine pigment massive

object, it applied for 15 minutes and added. After stirring the obtained mixture at 70–90 degrees C for several [further] hours, it poured in into iced water. It washed, after filtering the produced suspension, and the obtained product was dried, and the mono-sulfonation organic pigment was obtained.

[0103] In this way, the mono-sulfonation organic pigment (4 weight sections) and the C.I. pigment blue 15:3 (200 weight sections) which were obtained were dissolved with 12 convention sulfuric acid. Then, after having added benzene in this water solution, moving said phthalocyanine pigment and the mono-sulfonation phthalocyanine pigment to the oil phase and removing a sulfuric-acid solution part, the sulfonation massive object of the C.I. pigment blue 15:3 was acquired by evaporating benzene.

[0104] Next, the sulfonation massive object of the obtained phthalocyanine pigment was washed several times by 1 convention sodium hydroxide, and impurities, such as benzene, were removed. Then, ion exchange water washed further and the surface treatment phthalocyanine pigment massive object by this invention was acquired.

[0105] In this way, the amount of univalent metallic ion installation per [which was obtained] 1g of surface treatment phthalocyanine pigment massive objects was $15 \times 10^{-6} \text{Eq}$, and the amount of metal ion installation more than divalent was $30 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Moreover, the amount of sulfonic group installation per 1g of said surface treatment massive objects is $25 \times 10^{-6} \text{Eq}$, therefore said surface treatment massive object is in a $2 \times 10^{-6} \text{Eq}$ (perg) forward electrification condition.

[0106] (2) The surface-preparation phthalocyanine pigment massive object 20 weight section prepared in the preparation aforementioned example 10 of phthalocyanine pigment dispersion liquid (1), the styrene-acrylic resin (activity; average-molecular-weight = as dispersant 7000; acid-number =200; ammonia neutralization) 4 weight section of an alkali neutralization mold, and the ion-exchange-water 110 weight section were mixed, the distributed process was carried out to said example 1 (5) by the approach of a publication, and the same approach, and phthalocyanine pigment dispersion liquid were prepared.

[0107] (Example 11)

(1) mono-sulfonation object [of the preparation phthalocyanine pigment (C. I. pigment Green 7) 80 weight section and the phthalocyanine pigment of a phthalocyanine pigment massive object — the preparation] 1 weight section was used by the same approach as said example 10 (1), and the surface treatment phthalocyanine pigment massive object was acquired by the same approach as an example 10 (1).

[0108] In this way, the amount of univalent metallic ion installation per [which was obtained] 1g of surface treatment phthalocyanine pigment massive objects was $9 \times 10^{-6} \text{Eq}$, and the amount of metal ion installation more than divalent was $18 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Moreover, the amount of sulfonic group installation per 1g of said surface treatment massive objects is $15 \times 10^{-6} \text{Eq}$, therefore said surface treatment massive object is in a $1 \times 10^{-6} \text{Eq}$ (perg) forward electrification condition.

[0109] (2) Using the preparation aforementioned surface treatment phthalocyanine pigment massive object of phthalocyanine pigment dispersion liquid, the distributed process was carried out to said example 10 (1) by the approach of a publication, and the same approach, and phthalocyanine pigment dispersion liquid were prepared.

[0110] (Example 12)

(1) Stirring the isoindolinone pigment (C. I. pigment yellow 109) 10 weight section in the oleum (25% article of SO₃ concentration) 80 weight section of 5–10 degrees C of preparation of an isoindolinone pigment massive object, it applied for 15 minutes and added. After stirring the obtained mixture at 20–30 degrees C for further 10 hours, it poured in into iced water. It washed, after filtering the produced suspension, and the obtained product was dried, the mono-sulfonation organic pigment was obtained.

[0111] In this way, the mono-sulfonation organic pigment (3 weight sections) and the isoindolinone pigment (C. I. pigment yellow 109) 140 weight section which were obtained were dissolved with 12 convention sulfuric acid. Then, after having added benzene in this water solution, moving said isoindolinone pigment and the mono-sulfonation isoindolinone pigment to the oil phase and removing a sulfuric-acid solution part, the sulfonation massive object was acquired by evaporating benzene.

[0112] Next, the sulfonation massive object of the obtained isoindolinone pigment was washed several times by 1 convention sodium hydroxide, and impurities, such as benzene, were removed. Then, ion exchange water washed further and the surface treatment isoindolinone pigment massive object by this invention was acquired.

[0113] In this way, the amount of univalent metallic ion installation per [which was obtained] 1g of surface treatment isoindolinone pigment massive objects was $17 \times 10^{-6} \text{Eq}$, and the amount of metal ion installation more than divalent was $28 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Moreover, the amount of sulfonic group installation per 1g of said surface treatment massive objects is $25 \times 10^{-6} \text{Eq}$, therefore said surface treatment massive object is in a $3 \times 10^{-6} \text{Eq}$ (perg) forward electrification condition.

[0114] (2) The surface treatment isoindolinone pigment massive object 30 weight section prepared in the preparation aforementioned example 12 of isoindolinone pigment dispersion liquid (1), The styrene-acrylic resin (activity; average-molecular-weight = as dispersant 7000; acid-number =200; ammonia neutralization) 5 weight section of an alkali neutralization mold, The propyl sulfo sodium-succinate 1 weight section and the diethylene-glycol 8 weight section It mixed in the ion-exchange-water 156 weight section which dissolved the 1 and 2-benzothiazoline-3-ON (pro cheating-on-the-fare XL-2; Zeneka Co.) 0.01 weight section, the distributed process was carried out to said example 1 (5) by the approach of a publication, and the same approach, and isoindolinone pigment dispersion liquid were prepared.

[0115] (Example 13)

(1) The preparation isoindolinone pigment (C. I. pigment yellow 110) 300 weight section of an isoindolinone pigment

massive object and the mono-sulfonation organic pigment 8 weight section used in said example 12 (1) were used, and the surface treatment isoindolinone pigment massive object was acquired by the same approach as an example 12 (1).

[0116] In this way, the amount of univalent metallic ion installation per [which was obtained] 1g of surface treatment isoindolinone pigment massive objects was $20 \times 10^{-6} \text{Eq}$, and the amount of metal ion installation more than divalent was $38 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Moreover, the amount of sulfonic group installation per 1g of said surface treatment massive objects is $30 \times 10^{-6} \text{Eq}$, therefore said surface treatment massive object is in a $5 \times 10^{-6} \text{Eq}$ (perg) forward electrification condition.

[0117] (2) Using the surface treatment isoindolinone pigment massive object prepared in the preparation aforementioned example 13 of isoindolinone pigment dispersion liquid (1), the distributed process was carried out to said example 12 (2) by the approach of a publication, and the same approach, and isoindolinone pigment dispersion liquid were prepared.

[0118] (Example 14)

(1) The preparation isoindolinone pigment (C. I. pigment yellow 109) 55 weight section of an isoindolinone pigment massive object, another isoindolinone pigment (C. I. pigment yellow 110) 55 weight section, and the mono-organic pigment 2 weight section used in said example 12 (1) were used, and the surface treatment isoindolinone pigment massive object was acquired by the same approach as an example 12 (1).

[0119] In this way, the amount of univalent metallic ion installation per [which was obtained] 1g of surface treatment isoindolinone pigment massive objects was $13 \times 10^{-6} \text{Eq}$, and the amount of metal ion installation more than divalent was $25 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Moreover, the amount of sulfonic group installation per 1g of said surface treatment massive objects is $21 \times 10^{-6} \text{Eq}$, therefore said surface treatment massive object is in a $2 \times 10^{-6} \text{Eq}$ (perg) forward electrification condition.

[0120] (2) The surface-preparation isoindolinone pigment massive object 20 weight section prepared in the preparation aforementioned example 14 of isoindolinone pigment dispersion liquid (1), the styrene-acrylic resin (activity; mean-molecular-weight = as dispersant 7000; acid-number = 200; ammonia neutralization) 4 weight section of an alkali neutralization mold, the diethylene-glycol 4 weight section, and the ion-exchange-water 106 weight section were mixed, the distributed process was carried out to said example 1 (5) by the approach of a publication, and the same approach, and isoindolinone pigment dispersion liquid were prepared.

[0121] (Example 15)

(1) The preparation anthraquinone pigment (C. I. pigment red 168) of an anthraquinone pigment massive object was sulfonated like the approach of a publication in said example 10 (1), and the mono-sulfonation-object of said anthraquinone pigment was prepared.

[0122] The anthraquinone pigment (C. I. pigment red 168) 160 weight section and the aforementioned mono-sulfonation anthraquinone pigment 3 weight section were used, and the surface treatment anthraquinone pigment massive object was acquired by the same approach as an example 10 (1).

[0123] In this way, the amount of univalent metallic ion installation per [which was obtained] 1g of surface treatment anthraquinone pigment massive objects was $16 \times 10^{-6} \text{Eq}$, and the amount of metal ion installation more than divalent was $35 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Moreover, the amount of sulfonic group installation per 1g of said surface treatment massive objects is $28 \times 10^{-6} \text{Eq}$, therefore said surface treatment massive object is in a $2 \times 10^{-6} \text{Eq}$ (perg) forward electrification condition.

[0124] (2) The surface treatment anthraquinone pigment massive object 30 weight section prepared in the preparation aforementioned example 15 of anthraquinone pigment dispersion liquid (1), The polyoxyethylene (C= 4) phenyl ether 6 weight section and the diethylene-glycol 10 weight section It mixes in the ion-exchange-water 154 weight section which dissolved the phosphoric-acid 2 potassium 0.1 weight section and the 1 and 2-benzothiazoline-3-ON (pro cheating-on-the-fare XL-2; Zeneca Co.) 0.01 weight section. The distributed process was carried out to said example 1 (5) by the approach of a publication, and the same approach, and anthraquinone pigment dispersion liquid were prepared.

[0125] (Example 16)

(1) peri non — preparation peri non of a pigment massive object — the approach given [a pigment (C. I. pigment Orange 43)] in said example 10 (1) — the same — carrying out — sulfonating — said peri — non, the mono-sulfonation object of a pigment was prepared.

[0126] peri non — the pigment (C. I. pigment Orange 43) 230 weight section and the aforementioned mono-sulfonation peri — non, the pigment 5 weight section was used and the surface treatment anthraquinone pigment massive object was acquired by the same approach as an example 10 (1).

[0127] In this way, the amount of univalent metallic ion installation per [which was obtained] 1g of surface treatment peri non pigment massive objects was $23 \times 10^{-6} \text{Eq}$, and the amount of metal ion installation more than divalent was $45 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Moreover, the amount of sulfonic group installation per 1g of said surface treatment massive objects is $35 \times 10^{-6} \text{Eq}$, therefore said surface treatment massive object is in a $6 \times 10^{-6} \text{Eq}$ (perg) forward electrification condition.

[0128] (2) peri non — surface treatment peri non prepared in the preparation aforementioned example 16 of pigment dispersion liquid (1) — a pigment massive object — using — an approach given in said example 10 (1), and the same approach — a distributed process — carrying out — peri — non, pigment dispersion liquid were prepared.

[0129] (Example 1 of a comparison) This example 1 of a comparison is related with the dispersion liquid prepared from the non-sulfonating pigment massive object with which the sulfonation pigment derivative is not introduced to

a Magenta pigment massive object. The dispersion liquid from a non-sulfonating pigment massive object were prepared by the following approaches.

[0130] Namely, R-122 (20 weight sections), the styrene-acrylic resin (activity; average-molecular-weight = as dispersant 7000; acid-number =200; ammonia neutralization) 4 weight section of an alkali neutralization mold, And the diethylene-glycol 5 weight section is mixed in the ion-exchange-water 70.89 weight section in which the phosphoric-acid 2 potassium 0.1 weight section and the 1 and 2-benzothiazoline-3-ON (pro cheating-on-the-fare XL-2; Zeneca Co.) 0.01 weight section were dissolved. The distributed process was carried out to said example 1 (5) by the approach of a publication, and the same approach, and the dispersion liquid of a non-sulfonating Magenta pigment were prepared. In this way, the amount of metal ions per [which was obtained] 1g of dispersion liquid was $70 \times 10^{-6} \text{Eq}$.

[0131] (Example 2 of a comparison) This example 2 of a comparison is related with the dispersion liquid to which the content of the metal ion per 1g of Magenta pigment dispersion liquid exceeds 80 times of the sulfonic group content equivalent introduced into the surface treatment Magenta pigment massive object which is equivalent conversion and is contained in per 1g of Magenta pigment dispersion liquid.

[0132] (1) The surface treatment Magenta pigment massive object was acquired by the same approach as an example 1 (1) using the preparation R-122 (200 weight sections) of a Magenta pigment massive object and the mono-sulfonation organic pigment derivative 1.44 weight section manufactured in the example 1 (1).

[0133] In this way, the amount of univalent metallic ion installation per [which was obtained] 1g of surface treatment Magenta pigment massive objects was $10 \times 10^{-6} \text{Eq}$, and the amount of metal ion installation more than divalent was $15 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Moreover, the amount of sulfonic group installation per 1g of said surface treatment massive objects is $15 \times 10^{-6} \text{Eq}$, therefore said surface treatment massive object is in a $1 \times 10^{-6} \text{Eq}$ (perg) forward electrification condition.

[0134] (2) The surface treatment Magenta pigment massive object 20 weight section prepared in the example 2 of the preparation aforementioned comparison of Magenta pigment dispersion liquid (1), And the styrene-acrylic resin (activity; average-molecular-weight = as dispersant 7000; acid-number =200; ammonia neutralization) 4 weight section of an alkali neutralization mold It mixes in the ion-exchange-water 75.89 weight section in which the phosphoric-acid 2 potassium 0.1 weight section and the 1 and 2-benzothiazoline-3-ON (pro cheating-on-the-fare XL-2; Zeneca Co.) 0.01 weight section were dissolved. The distributed process was carried out to said example 1 (5) by the approach of a publication, and the same approach, and Magenta pigment dispersion liquid were prepared.

[0135] In this way, the sum total equivalent of the univalent metal ion in 1g of obtained Magenta pigment dispersion liquid and the metal ion more than divalent was $255 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Since the sum total equivalent of the amount of metal ions introduced into the pigment massive object by surface treatment given in said example 2 of a comparison (1) is $5 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid, the metal ion mixed at the aforementioned dispersion-liquid preparation process is $250 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid. Moreover, $3 \times 10^{-6} \text{Eq}$ of sulfonic groups was contained in the 1g of the aforementioned Magenta pigment dispersion liquid. Therefore, the sum total content of the metal ion contained in 1g of Magenta pigment dispersion liquid hits by 85 times the sulfonic group introduced into the surface treatment Magenta pigment massive object.

[0136] (Example 3 of a comparison) It is related with the dispersion liquid exceeding 80 times of the sulfonic group content equivalent introduced into the surface treatment Magenta pigment massive object which the content of the metal ion per 1g of Magenta pigment dispersion liquid is equivalent conversion, and this example 3 of a comparison also contains in per 1g of Magenta pigment dispersion liquid.

[0137] (1) The surface treatment Magenta pigment massive object was acquired by the same approach as an example 1 (1) using the preparation R-122 (200 weight sections) of a Magenta pigment massive object and the mono-sulfonation organic pigment derivative 2.88 weight section manufactured in the example 1 (1).

[0138] In this way, the amount of univalent metallic ion installation per [which was obtained] 1g of surface treatment Magenta pigment massive objects was $15 \times 10^{-6} \text{Eq}$, and the amount of metal ion installation more than divalent was $40 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Moreover, the amount of sulfonic group installation per 1g of said surface treatment massive objects is $30 \times 10^{-6} \text{Eq}$, therefore said surface treatment massive object is in a $1 \times 10^{-6} \text{Eq}$ (perg) forward electrification condition.

[0139] (2) The surface treatment Magenta pigment massive object 20 weight section prepared in the example 3 of the preparation aforementioned comparison of Magenta pigment dispersion liquid (1), The styrene-acrylic resin (activity; average-molecular-weight = as dispersant 7000; acid-number =200; ammonia neutralization) 4 weight section of an alkali neutralization mold, And the diethylene-glycol 5 weight section was mixed in the ion-exchange-water 71 weight section, the distributed process was carried out to said example 1 (5) by the approach of a publication, and the same approach, and Magenta pigment dispersion liquid were prepared.

[0140] In this way, the sum total equivalent of the univalent metal ion in 1g of obtained Magenta pigment dispersion liquid and the metal ion more than divalent was $501 \times 10^{-6} \text{Eq}$. Since the sum total equivalent of the amount of metal ions introduced into the pigment massive object by surface treatment given in said example 3 of a comparison (1) is $11 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid, the metal ion mixed at the aforementioned dispersion-liquid preparation process is $490 \times 10^{-6} \text{Eq}$ per 1g of dispersion liquid. Moreover, $6 \times 10^{-6} \text{Eq}$ of sulfonic groups was contained in the 1g of the aforementioned Magenta pigment dispersion liquid. Therefore, the sum total content of the metal ion contained in 1g of Magenta pigment dispersion liquid hits by 83.5 times the sulfonic group introduced into the surface treatment Magenta pigment massive object.

[0141] In this example 4 of a comparison, it is made to be the same as that of an approach given in said example 10

(1). (Example 4 of a comparison) After acquiring the sulfonation massive object of a phthalocyanine pigment (C. I. pigment blue 15:3), About the sulfonation massive object, phthalocyanine pigment dispersion liquid were prepared like the approach of a publication in said example 10 (2) using the sulfonation massive object which is not carrying out washing processing, without carrying out washing by 1 convention sodium hydroxide, and washing by ion exchange water.

[0142] In this example 5 of a comparison, it is made to be the same as that of an approach given in said example 12 (1). (Example 5 of a comparison) After acquiring the sulfonation massive object of a phthalocyanine pigment (C. I. pigment yellow 110), About the sulfonation massive object, phthalocyanine pigment dispersion liquid were prepared like the approach of a publication in said example 12 (2) using the sulfonation massive object which is not carrying out washing processing, without carrying out washing by 1 convention sodium hydroxide, and washing by ion exchange water.

[0143] [Physical-properties assessment] About the dispersion liquid by this invention prepared in the example 1 – the example 16, and the dispersion liquid for a comparison prepared in the example 1 of a comparison – the example 5 of a comparison, viscosity change and particle-size change were measured in order to evaluate storage stability.

[0144] (1) In the 70-degree C thermostat maintained at the full seal condition that the assessment approach evaporation of viscosity change does not occur, dispersion liquid were left for ten days, and viscosity change was investigated to it. As a measuring device, the rotating type viscoelasticity measuring instrument (LEO metric company make; RFSII) was used. The value of after [neglect] viscosity / initial viscosity was calculated from the measurement result, it evaluated in the following two steps, and the result was shown in a table 1. In a table 1, A and B are following semantics.

It is size from less than [less than / size ~ 1.1 / B(unsuitable):0.9] or 1.1 in less than [A (**):0.9 or more to] 0.95, and 1.05.

[0145] (2) The same neglect conditions as the assessment approach viscosity change measurement of mean-particle-diameter change investigated change of mean particle diameter. As a measuring device, the light-scattering F-potential measuring instrument (Otsuka electronic incorporated company make; ELS-800) was used. The test sample diluted and used sample offering dispersion liquid for about 10000 times to about 1000 times so that it might become about 0.1 to about 0.2 with the value of an absorbance. The value of after [neglect] mean particle diameter / initial particle diameter was calculated from the measurement result, it was similarly estimated as the above, and the result was shown in a table 1. In a table 1, A and B are the same semantics as the above.

[0146]

[A table.1]

	粘度	平均粒子径
実施例 1	A	A
実施例 2	A	A
実施例 3	A	A
実施例 4	A	A
実施例 5	A	A
実施例 6	A	A
実施例 7	A	A
実施例 8	A	A
実施例 9	A	A
実施例 10	A	A
実施例 11	A	A
実施例 12	A	A
実施例 13	A	A
実施例 14	A	A
実施例 15	A	A
実施例 16	A	A
比較例 1	B	B
比較例 2	B	B
比較例 3	B	B
比較例 4	B	B
比較例 5	B	B

[0147] The pigment dispersion liquid by this invention prepared in the example 1 - the example 16 were outstanding pigment dispersion liquid with little viscosity change and particle-size change of a pigment so that clearly from the above-mentioned assessment result.

[0148]

[Effect of the Invention] In the drainage system pigment dispersion liquid prepared using the surface treatment pigment massive object by this invention, since the viscosity change at the time of storage and particle diameter change of a pigment can be suppressed small, the prolonged preservation is attained and usable pigment dispersion liquid can be suitably offered as a coloring agent of the ink for ink jet printers in which advanced features are demanded increasingly in recent years, or the ink for writing implements.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-49974

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 9 B 67/46		C 0 9 B 67/46	B
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平9-335470	(71) 出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(22) 出願日	平成9年(1997)12月5日	(71) 出願人	591064508 御国色素株式会社 兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1
(31) 優先権主張番号	特願平8-342226	(72) 発明者	中村 弘人 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(32) 優先日	平8(1996)12月20日	(72) 発明者	塚原 道也 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名) 最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	特願平9-144058		
(32) 優先日	平9(1997)6月2日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 顔料塊状体及びその製造方法、顔料水系分散液、並びに水系インク組成物

(57) 【要約】

【課題】 貯蔵安定性に優れる水系顔料分散液及び水系インク組成物、並びにその分散液の原料となる顔料塊状体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 顔料塊状体は、(1)有機顔料化合物と、(2)前記有機顔料化合物にスルホン酸基少なくとも1つを導入したスルホン化有機顔料化合物、又は前記有機顔料化合物の誘導体にスルホン酸基少なくとも1つを導入したスルホン化有機顔料誘導体と、(3)前記スルホン酸基と結合する1価の無機対イオンと、(4)前記スルホン酸基と結合すると共に、少なくとも1価の正荷電を有する2価以上の無機対イオンとを含み、表面が全体として正帯電していることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) 有機顔料化合物と、(2) 前記有機顔料化合物にスルホン酸基少なくとも 1 つを導入したスルホン化有機顔料化合物、又は前記有機顔料化合物の誘導体にスルホン酸基少なくとも 1 つを導入したスルホン化有機顔料誘導体と、(3) 前記スルホン酸基と結合する 1 価の無機対イオンと、(4) 前記スルホン酸基と結合すると共に、少なくとも 1 価の正荷電を有する 2 価以上の無機対イオンとを含み、表面が全体として正帯電していることを特徴とする、前記有機顔料の塊状体。

【請求項 2】 前記の有機顔料化合物が、キナクリドン系顔料、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、キノフタロン系顔料、又はイソインドリノン系顔料である、請求項 1 に記載の塊状体。

【請求項 3】 前記のキナクリドン系顔料が、C. I. ピグメントレッド 122、202 若しくは 209、又は C. I. ピグメントバイオレット 19 である、請求項 2 に記載の塊状体。

【請求項 4】 前記のフタロシアニン系顔料が、C. I. ピグメントブルー 15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、15 : 6 又は 16 である、請求項 2 に記載の塊状体。

【請求項 5】 前記のイソインドリノン系顔料が、C. I. ピグメントイエロー 109 又は C. I. ピグメントイエロー 110 である、請求項 2 に記載の塊状体。

【請求項 6】 前記のスルホン化有機顔料化合物又はスルホン化有機顔料誘導体の含有量が、スルホン酸基の当量換算で顔料 1 g あたり 10×10^{-6} 当量以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の塊状体。

【請求項 7】 前記請求項 1 に記載の有機顔料塊状体の製造方法であって、(1) 前記の有機顔料化合物と、前記有機顔料化合物にスルホン酸基少なくとも 1 つを導入したスルホン化有機顔料化合物、又は前記有機顔料化合物の誘導体にスルホン酸基少なくとも 1 つを導入したスルホン化有機顔料誘導体とを接触させることによって、前記有機顔料化合物のスルホン化塊状体を生成し、

(2) 前記のスルホン化塊状体を、1 価の無機イオンを含む化合物で処理することによって、前記スルホン酸基と結合していた 2 価以上の無機対イオンの少なくとも 1 つのイオン結合を前記の 1 価の無機イオンに置換させ、少なくとも 1 価の正荷電を有する 2 価以上の無機対イオンに変えて、対イオン置換塊状体を生成し、(3) 前記の対イオン置換塊状体を洗浄して、前記のスルホン酸基と結合していない無機イオンを除去することを含む、前記の有機顔料塊状体の製造方法。

【請求項 8】 前記の有機顔料化合物と、スルホン化有機顔料化合物又はスルホン化有機顔料誘導体とを共溶媒に溶解させ、得られた溶液から共溶媒を除去することによってスルホン化塊状体を生成する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】 前記の有機顔料化合物の水性懸濁液に、スルホン化有機顔料化合物又はスルホン化有機顔料誘導体の水溶液を加え、懸濁媒及び水を除去することによってスルホン化塊状体を生成する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】 前記の 1 価無機イオンを含む化合物が、アルカリ金属水酸化物である、請求項 7 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】 前記の対イオン置換塊状体をイオン交換水で洗浄する、請求項 7 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】 前記請求項 1 に記載の有機顔料塊状体を粉砕して得られる微粒子、分散剤、及び水を含む、分散液。

【請求項 13】 分散液 1 g 中に含まれる金属イオンの総当量が、分散液 1 g 中のスルホン酸基の中和当量の 80 倍当量以下である、請求項 12 に記載の分散液。

【請求項 14】 前記請求項 1 に記載の有機顔料塊状体から得られる微粒子、分散剤、及び水を含む、水系インク組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、顔料塊状体及びその製造方法、顔料水系分散液、並びに水系インク組成物に関する。本発明による新規の顔料塊状体を用いると、顔料が良好に分散し、その後の貯蔵時に粘度変化や顔料の粒径変化が小さい水系の顔料分散液が容易に得られ、この水系顔料分散液は、インクジェットプリンタ用インク又は筆記具用インク等の水系インクの着色剤として好適に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】近年、インクジェットプリンタ用インクや筆記具用インク等の着色剤として、染料のかわりに、その堅牢性に優れることから、顔料の利用が多数検討されてきている。この場合、顔料は染料と異なり水への溶解性がないため、顔料を水中に微粒子で安定に分散することが重要である。一般的には顔料を水に濡れやすくし、顔料の沈降を防止する方法として、各種界面活性剤や水性樹脂等を分散剤とし、単独あるいは併用して添加し、サンドグラインダーやボールミル等の分散機を使用して、顔料粒子径を微細化する方法が行われている。

【0003】

例えば、特開昭 54 - 10023 号公報等には、顔料、分散剤及び水性媒体からなり、分散剤が親水性部分と親油性部分とを有する重合体であり、そして水性媒体が揮発性の親水性有機溶剤である筆記具用水性インク組成物が記載されている。特開昭 56 - 147871 号公報には、少なくとも顔料、高分子分散剤、及び非イオン性界面活性剤を含有する水性媒体からなる記録液が記載されている。特開昭 56 - 155262 号公報には、同系色の顔料と染料とを併用して、安定性を向

上した記録液等が報告されている。しかし、これらのインク組成物を、筆記具の細管や、近年益々高解像度化が進むインクジェットプリンタヘッドの微細なノズルに使用するには、分散顔料粒子の凝集の問題や、粘度等の物性値が変化する等の問題があり、安定性が不十分であった。

【0004】前記の欠点を解消するために、分散剤の化学特性を変性したり、あるいは、顔料の表面処理などを行い、安定性の向上を図った技術が多数報告されている。例えば、特開平 4-85375 号公報では、分散剤としてポリマー分散剤を用いたインクジェット用インク組成物が報告されており、特開平 5-179183 号公報には、ポリマー分散剤の分子骨格中の親水性部分と疎水性部分とを規則的に配列させたインクジェットプリンタ用水性顔料含有インクが記載されており、また特公平 4-23666 号公報には、顔料表面のポイドを N-アルカノールアミンで処理した後、非イオン界面活性剤の吸着処理を行って親水化した顔料を用いた製図用水性顔料インク等が記載されている。このように、分散剤の化学特性を変性させたり、あるいは、顔料に表面処理などを行うことによって安定性の向上を図った顔料分散液は、それがなされるまでの顔料分散液の安定性を飛躍的に高めることができた。しかしながら、上記の各方法は、主に比較的極性が大きく多孔質であるカーボンブラックを対象とした分散安定化手法であった。

【0005】一方、有機顔料は一般に粒子表面の極性が低いため、分散剤の強い吸着が得にくい。そこで、あらかじめ分散剤と親和性のある部分、あるいは極性基を導入した顔料誘導体を顔料表面に吸着させ、これを分散剤の吸着点として用いる手法が報告されている。そのような顔料誘導体を利用した塗料又は印刷インクが、例えば、特公昭 58-28303 号、特開平 5-98200 号、及び特公平 8-3049 号各公報に記載されている。しかしながら、これらの技術は、非水系の顔料分散系を中心としてなされたものであるため、水性分散系への直接的な応用は困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、良好な分散性を有し、貯蔵安定性に優れた水系有機顔料分散液を得るべく鋭意研究を重ねた結果、スルホン化された有機顔料塊状体の表面を 1 価対イオンで処理して、塊状体表面を正帯電状態にした有機顔料塊状体を用いると、目的とする優れた分散性及び貯蔵安定性を有する水系有機顔料分散液が得られることを見出した。本発明は、こうした知見に基づくものである。

【0007】従って、本発明の目的は、優れた分散性及び貯蔵安定性を有する水系有機顔料分散液の原料となる有機顔料塊状体及びその製造方法を提供するものである。

【0008】また、本発明の別の目的は、前記の有機顔

料塊状体から得られる顔料水系分散液、及び水系インク組成物を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1) 有機顔料化合物と、(2) 前記有機顔料化合物にスルホン酸基少なくとも 1 つを導入したスルホン化有機顔料化合物、又は前記有機顔料化合物の誘導体にスルホン酸基少なくとも 1 つを導入したスルホン化有機顔料誘導体と、(3) 前記スルホン酸基と結合する 1 価の無機対イオンと、(4) 前記スルホン酸基と結合すると共に、少なくとも 1 価の正荷電を有する 2 価以上の無機対イオンとを含み、表面が全体として正帯電していることを特徴とする、前記有機顔料の塊状体に関する。

【0010】また、本発明は、前記の有機顔料塊状体の製造方法であって、(1) 前記の有機顔料化合物と、前記有機顔料化合物にスルホン酸基少なくとも 1 つを導入したスルホン化有機顔料化合物、又は前記有機顔料化合物の誘導体にスルホン酸基少なくとも 1 つを導入したスルホン化有機顔料誘導体とを接触させることによって、前記有機顔料化合物のスルホン化塊状体を生成し、

(2) 前記のスルホン化塊状体を、1 価の無機イオンを含む化合物で処理することによって、前記スルホン酸基と結合していた 2 価以上の無機対イオンの少なくとも 1 つのイオン結合を前記の 1 価の無機イオンに置換させ、少なくとも 1 価の正荷電を有する 2 価以上の無機対イオンに変えて、対イオン置換塊状体を生成し、(3) 前記の対イオン置換塊状体を洗浄して、前記のスルホン酸基と結合していない無機イオンを除去することを含む、前記の有機顔料塊状体の製造方法に関する。

【0011】更に、本発明は、前記有機顔料塊状体を粉碎して得られる有機顔料微粒子を含む水性分散液、及び水性インク組成物にも関する。

【0012】本明細書において「有機顔料塊状体」とは、有機顔料化合物の結晶が主に集合して形成される固体であり、例えば、粒径約 10 nm 以上の微粒子あるいは粉体、粒径約 1 mm 以上の粒状体、及び粒径約 1 cm 以上の団塊体を含む。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明による有機顔料塊状体に含まれる有機顔料化合物は、特に限定されるものではなく、例えば、キナクリドン系顔料、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、キノフタロン系顔料、又はイソインドリノン系顔料であることができる。また、色相も限定されるものではなく、マゼンタ顔料化合物、イエロー顔料化合物、又はシアン顔料化合物であることができる。

【0014】マゼンタ顔料としては、例えば、キナクリドン系顔料である C. I. ピグメントレッド 122、202 若しくは 209、又は C. I. ピグメントバイオレット 19 が好ましく、その他にも、例えば、C. I. ピグメントレッド 1、2、3、4、5、6、7、8、9、

10、17、22、23、30、31、38、88、112、114、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193若しくは219を挙げることができる。

【0015】イエロー顔料としては、例えば、C. I. ピグメントイエロー1 (ファストイエローG)、2、3、5、6、10、12、13、14、15、16、17、24、55、74、81、83 (ジスアゾイエローHR)、95、97、98、100、101、104、108、117、120、138若しくは153を挙げることができる、その他にも、例えば、イソインドリノン系顔料であるC. I. ピグメントイエロー109若しくは110を挙げることができる。

【0016】シアン顔料としては、例えば、フタロシアニン系顔料であるC. I. ピグメントブルー15 (フタロシアニンブルーR)、15:1、15:2、15:3 (フタロシアニンブルーG)、15:4、15:6 (フタロシアニンブルーE)若しくは16、更には、C. I. ピグメントブルー56若しくは60、あるいはC. I. ピグメントオレンジ5、13、16、36、43若しくは51、そしてC. I. ピグメントグリーン7、10若しくは36を挙げることができ、特に好ましくは、フタロシアニン系顔料であるC. I. ピグメントブルー15、若しくは16である。

【0017】本発明による有機顔料塊状体は、前記の顔料を1種単独で、又は2種以上を適宜組合せて用いることができる。

【0018】本発明による有機顔料塊状体は、例えば、以下の方法によって調製することができる。すなわち、

(1) 前記の有機顔料化合物と、前記有機顔料化合物にスルホン酸基少なくとも1つを導入したスルホン化有機顔料化合物、又は前記有機顔料化合物の誘導体にスルホン酸基少なくとも1つを導入したスルホン化有機顔料誘導体とを接触させることによって、前記有機顔料化合物のスルホン化塊状体を生成する、スルホン化塊状体の生成工程；

(2) 前記のスルホン化塊状体を、1価の無機イオンを含む化合物で処理することによって、前記スルホン酸基と結合していた2価以上の無機対イオンの少なくとも1つのイオン結合を前記の1価の無機イオンに置換させ、少なくとも1価の正荷電を有する2価以上の無機対イオンに変えて、対イオン置換塊状体を生成する、対イオン置換塊状体の生成工程；そして

(3) 前記の対イオン置換塊状体を洗浄して、前記のスルホン酸基と結合していない無機イオンを除去する、無

機イオン除去工程；を含む製造方法によって調製することができる。

【0019】前記のスルホン化塊状体の生成工程は、一般的に塊状体の状態で製造される有機顔料に、スルホン酸基を導入する工程である。スルホン酸基を導入するには、例えば、前記有機顔料化合物に、スルホン化有機顔料化合物又はスルホン化有機顔料誘導体を混入することによって実施することができる。

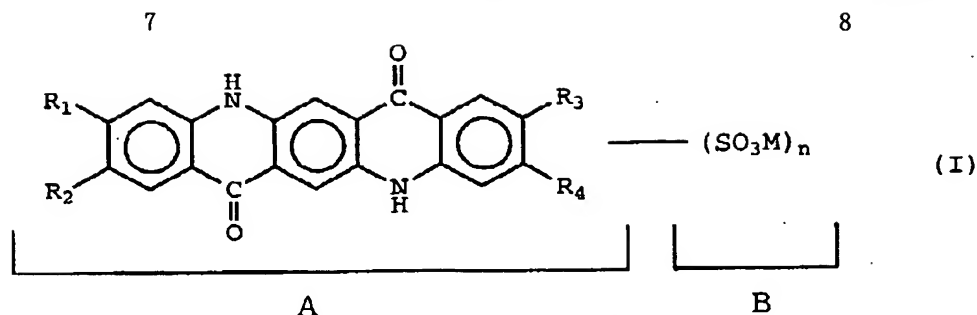
【0020】スルホン化有機顔料化合物の調製は、通常のスルホン化反応 (例えば、発煙硫酸による処理) によって有機顔料化合物を処理することにより、スルホン酸基を導入して、容易に実施することができる。スルホン化有機顔料誘導体の調製も、前記の通常のスルホン化反応によって有機顔料誘導体を処理することにより、同様に、容易に実施することができる。

【0021】具体的には、例えば、有機顔料化合物と、スルホン化有機顔料化合物又はスルホン化有機顔料誘導体とを混合し、強い溶解力をもつ水性溶媒 (例えば、硫酸) に共溶解させ、その水溶液中に有機溶媒 (例えば、ベンゼン、トルエン又はヘキサン) をを加え、溶解物を水性相から有機相へ置換し、水性相を除去してから、有機相の有機溶媒を揮発させ、スルホン酸基を導入した目的の顔料塊状体を得ることができる。前記の有機顔料化合物と、スルホン化有機顔料化合物又はスルホン化有機顔料誘導体との混合は、前記の有機顔料化合物を塊状体として生成する製造工程の任意の段階において実施することもでき、あるいは前記の有機顔料化合物を塊状体として生成した後から実施することもできる。あるいは、顔料化合物の水系懸濁系に、スルホン化有機顔料化合物又はスルホン化有機顔料誘導体を含む水溶液を添加し、顔料化合物表面にスルホン化有機顔料化合物又はスルホン化有機顔料誘導体を沈着させる方法を利用することもできる。

【0022】有機顔料誘導体としては、目的の有機顔料化合物中に安定して導入することのできる化合物であれば特に限定されないが、例えば、目的の有機顔料化合物と相溶性を有し、目的の有機顔料化合物の基本骨格と同じ基本骨格を有する化合物を用いるのが好ましい。目的の顔料化合物がキナクリドン系有機顔料 (例えば、C. I. ピグメントレッド122、202及び209、並びにC. I. ピグメントバイオレット19に該当するキナクリドン骨格を有するマゼンタ顔料) である場合には、有機顔料誘導体として、例えば、一般式 (I)：

【0023】

【化1】



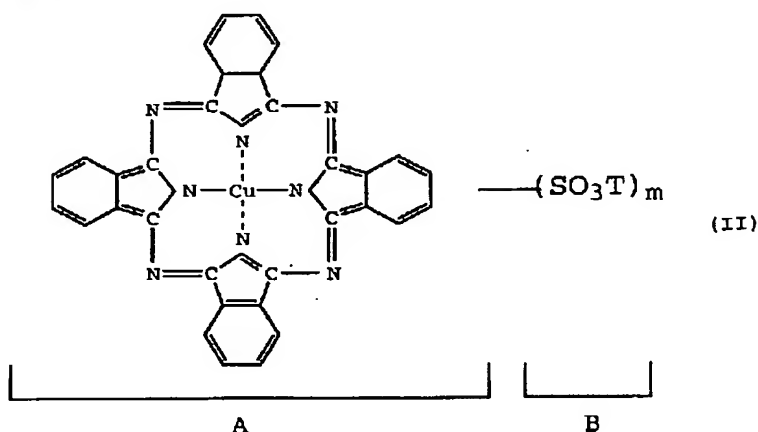
【0024】〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子（例えば、塩素原子又は臭素原子）、又はメチル基であり、Mは対金属イオンであり、nは1以上の整数（例えば、1～10の整数）である〕で表される化合物を用いることができる。前記一般式（I）で表される化合物において、特に、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 がすべて水素原子である化合物、あるいは R_1 及び R_4 が水素原子であり、 R_2 及び R_3 がメチル基である化合物、あるいは R_1 及び*

* R_4 が水素原子であり、 R_2 及び R_3 が塩素原子である化合物、あるいは R_1 及び R_4 が塩素原子であり、 R_2 及び R_3 が水素原子である化合物などを好適使用することができる。

【0025】また、目的の顔料化合物が銅フタロシアニン顔料である場合には、有機顔料誘導体として、例えば、一般式（II）：

【0026】

【化2】



【0027】〔式中、Tは対金属イオンであり、mは1以上の整数（例えば、1～10の整数）である〕で表される化合物を用いることができる。

【0028】前記一般式（I）又は前記一般式（II）で表される化合物は、いずれも、有機顔料の基本骨格部分であるAブロックと、スルホン酸基導入部分であるBブロックからなり、Aブロックに、分散質（顔料化合物）と類似の化学構造を有する化合物を撰択するのが好ましい。

【0029】イソインドリノン顔料のスルホン化物の製造方法としては、顔料塊状体を前記の方法で直接スルホン化する方法の他に、イソインドリノン顔料が、4，5，6，7-テトラクロロイソインドリンと芳香族第一級ジアミンとの縮合から合成可能であるので、4，5，6，7-テトラクロロイソインドリンと芳香族第一級ジアミンのスルホン化物との縮合による方法を利用することもできる。

【0030】前記のスルホン化有機顔料化合物又はスル

ホン化有機顔料誘導体は、前記のとおり、一般に、分散質（顔料化合物）と類似の化学構造からなる部分（Aブロック）と、分散媒（水）に可溶化するスルホン酸官能基部分（Bブロック）から構成される。前記のスルホン化有機顔料化合物又はスルホン化有機顔料誘導体は、Aブロックが顔料化合物に対して通常の分散剤の吸着よりも強固に沈着する作用を有し、Bブロックが水中で加水分解を起こし、顔料粒子の表面電位を負に帯電させ、分散液中での電気的反発力を高める作用を有するため、通常の分散剤による分散安定性作用による効果以上の効果をもたらすことができる。更には、後述する本発明の顔料分散液において、公知の界面活性剤を併用することにより、より好適な顔料微粒子の分散安定性を得ることができる。

【0031】スルホン酸基の導入量は、顔料化合物、及び導入されるスルホン化有機顔料化合物、又は導入されるスルホン化有機顔料誘導体の分子量を基準とする当量換算で、顔料塊状体1gあたり 10×10^{-6} 当量以上

10

40

50

であることが好ましい。スルホン酸基の導入量が 10×10^{-6} 当量未満になると、顔料塊状体から調製される分散液から分散質の沈降が発生するなどの保存安定性が不充分になることがある。スルホン酸基の導入量の上限は特に限定されないが、 60×10^{-6} 当量以上になると、スルホン酸基導入量の増加に伴う保存安定性の向上効果の増加が認められなくなることがあるので、コストの点から 60×10^{-6} 当量以下であることが好ましい。

【0032】続いて、前記のスルホン化塊状体生成工程によって得られたスルホン化塊状体を、1価の無機イオンを含む化合物で処理する。1価の無機イオンを含む化合物としては、強アルカリ、例えば、アルカリ金属（例えば、リチウム、ナトリウム、又はカリウム）の水酸化物、又は水酸化アンモニウムを挙げることができ、0.1規定～1規定程度の水酸化ナトリウム水溶液で処理するのが好ましい。具体的には、強アルカリ水溶液中にスルホン化塊状体を入れ、ペイントシェーカー等で振とうする。

【0033】前記のスルホン化塊状体は、多数のスルホン酸基を含有しており、その内の一部は、2価以上の無機対イオンによって架橋結合されているものと考えられる。例えば、図1に示すとおり、2価無機対イオンであるカルシウム (Ca) やマグネシウム (Mg) によって、同一塊状体粒子上の2つのスルホン酸基や別異の塊状体粒子上の2つのスルホン酸基間に架橋結合が形成されているものと考えられる。このようなスルホン化塊状体を1価無機イオン化合物で処理すると、例えば、図2に示すように、架橋結合の一方が1価無機イオン (Na) で置換されて開裂されて、 $-SO_3Mg^+$ 基や $-SO_3Ca^+$ 基となるものと考えられる。従って、前記の1価無機イオン化合物で処理して得られた対イオン置換塊状体の表面は正荷電状態となる。

【0034】なお、2価以上の無機対イオンとしては、アルカリ土類金属（例えば、バリウム、カルシウム、又はマグネシウム）、銅、鉄、アルミニウム、ニッケル、スズ、ストロンチウム、又は亜鉛等を挙げることができる。

【0035】1価無機イオン化合物による処理の程度は、対イオン置換塊状体の表面電荷が、正になる程度まで実施するのが好ましい。

【0036】続いて、本発明方法では、前記の対イオン置換塊状体を洗浄して、前記のスルホン酸基と結合していない無機イオンを除去する無機イオン除去工程を行う。使用することのできる洗浄液は、塩を溶解させる程度にイオンを含んでいない水性液体であるかぎり限定されるものではないが、例えば、イオン交換水、又は水とエチルエーテルとの混合液（塊状体への浸透性を向上させる効果がある）を用いるのが好ましい。

【0037】本発明による水系分散液は、前記の顔料塊

状体を水中に均一に分散させて調製することができる。分散液の調製方法それ自体は、従来公知の分散方法を利用することができる。

【0038】例えば、本発明による表面処理した前記顔料塊状体の添加量にあわせ、予め、適正な分散剤を適正量で溶解させた水性ビヒクルを調製し、表面処理した前記有機顔料塊状体を添加する。次に、公知の分散機（例えば、ビーズミル、ジェットミル等の混合磨砕機）を用いて、有機顔料塊状体を微細化する。その後、粗大粒子が含まれている場合には、例えば、遠心分離機を用いる遠心分離処理や、フィルター処理などによって、それらの粗大粒子を除去することが好ましい。

【0039】顔料分散液中の顔料の含有量は、5重量部～70重量部の範囲であることが好ましい。顔料濃度を5重量部未満とすると、顔料分散液に添加剤を加えてインクジェット用インクや筆記具用インクとして加工する場合に、種々の添加成分の固形分からくる添加量の制約を受けることになる。更には、分散における分散効率（単位時間に処理できる固体顔料量）が低下する。顔料濃度を70重量部より多くすると、分散液の高粘度化が起り、やはり分散効率が低下する。

【0040】なお、前記の分散工程においては、金属イオンが混入する。これは、分散機からのコンタミ、あるいは分散剤中に含まれている金属イオンによるものである。従って、前記の顔料塊状体を調製する無機イオン除去工程において、前記の分散工程での金属イオンの混入を考慮して、塊状体の洗浄を行うことが好ましい。

【0041】本発明の水系分散液に用いることのできる分散剤は、微細に粉碎した顔料微粒子を分散させた状態で維持することができ、更に、それらが凝集して大きな二次粒子を形成した場合にはそれらをほぐして、一次粒子または小さな二次粒子とし、これらの顔料微粒子が再び凝集することを防ぐ作用を有するものであるかぎり限定されるものではない。本発明において、このような効果を有する分散剤の具体例を挙げれば以下のとおりである。

【0042】本発明では、前記のとおり、スルホン化有機顔料化合物又はスルホン化有機顔料誘導体のBブロックが加水分解し、負に帯電する必要があることから、アニオン性分散剤が最も好ましい。その他、立体障害反発力をもたらす非イオン性（ノニオン）の分散剤も使用することができる。

【0043】アニオン性の分散剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、高級アルキルジカルボン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸の塩、ホルマリン重縮合物の塩、高級脂肪酸とアミノ酸との縮合物の塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフテン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、

アシル化ペプチド、 α -オレフィンスルホン酸塩、N-アシルメチルタウリン、アルキルエーテル硫酸塩、第二級高級アルコールエトキシサルフェート、モノグリサルフェート、アルキルエーテル燐酸エステル塩、アルキル燐酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸モノエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸カリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸ジエタノールアミン、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の低分子量分散剤を挙げることができる。

【0044】高分子分散剤としては、例えば、アルカリ可溶型樹脂分散剤があり、アクリル酸とスチレン、アクリル酸エステルとメタクリル酸、アクリル酸とメタクリル酸エステル、スチレンとマレイン酸等の共重合体を挙げることができる。高分子分散剤を水に溶解させるための中和剤としては、アンモニア、あるいはアルカノールアミン（モノエタノールアミン、N，N-ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等）を使用することができる。

【0045】本発明において使用することのできるノニオン性の分散剤としては、例えば、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタンモノステアレート、アセチレングリコール、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物（アセチレングリコールアルコールエチレンオキサイド）、プロピルエタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等を挙げることができる。

【0046】前記分散剤の配合量は、顔料微粒子の均一分散性をより一層向上させるために、顔料100重量部に対して0.1重量部～200重量部の範囲であることが好ましい。0.1重量部未満であると分散安定性を確保することができない。200重量部を越えるとインクジェットプリンタ用インクあるいは筆記具用インクへ応用した場合に、高粘度化等、物性に悪影響を及ぼすことがある。

【0047】本発明の顔料分散液は、主溶媒である水に加えて、乾燥防止や凍結対策として、高沸点低揮発性水溶性有機溶媒を添加することができる。これらの具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、

グリセリン、ジグリセリン等の多価アルコール類等を挙げることができる。

【0048】本発明の顔料分散液は、必要に応じて、その他の添加剤、例えば、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム等のpH調整剤、防カビ、防腐若しくは防錆等の目的で安息香酸、ジクロロフェン、ヘキサクロロフェン、ソルビン酸、p-ヒドロキシ安息香酸エステル、エチレンジアミン四酢酸塩、デヒドロ酢酸ナトリウム、1，2-ベゾチアゾリン-3-オン（製品名：プロキセルXLII；ICI社製）、3，4-イソチアゾリン-3-オン等を含むことができる。

【0049】本発明によるインク組成物は、前記の水系顔料分散液から公知の方法で調製することができる。

【0050】前記の顔料塊状体の調製工程、及び分散液の調製工程におけるスルホン酸基の導入量、1価金属イオンの導入量、及び2価以上の金属イオンの導入量、分散液中への金属イオンの混入量などは、試料を灰化して、適当な分析機器（例えば、元素分析機器）によりその導入量を確認し、管理及び制御することができる。

【0051】

【作用】次に、本発明の原理を図面に沿って説明する。もっとも、本発明は、以下の説明によって限定されるものではない。

【0052】図1は、前記のとおり、スルホン酸基を導入したが、1価金属イオンによる洗浄処理を行っていない顔料塊状体の表面状態のモデルを模式的に示す説明図である。図1の顔料塊状体a及び顔料塊状体bにおいては、スルホン酸基の対イオンとして存在する2価の金属イオンにより、架橋結合が形成されている。

【0053】本発明者らは、有機顔料塊状体のスルホン酸基に導入される対金属イオン量として、それぞれの対金属イオンの当量であらわされる含有量と各イオンの価数の逆数とを乗じた値の総和値を、スルホン酸基の中和当量以上とすれば、顔料分散液の保存安定性が飛躍的に向上することを見出した。その具体的な処理方法として、スルホン酸基を導入した有機塊状体を水中に分散する前に、1価金属イオンの水酸化物の水溶液で処理し、更にイオン交換水で洗浄を行うことを見出した。

【0054】図2に、本発明方法によってスルホン酸基導入有機塊状体を1価金属イオン水酸化物で処理し、更にイオン交換水で洗浄した有機塊状体の表面状態のモデルを模式的に示す。図1に示すような、前記のスルホン化塊状体を1価無機イオン化合物で処理すると、図2に示すように、架橋結合の一方が1価無機イオンで置換されて開裂され、 $-SO_3Mg^{+}$ 基や $-SO_3Ca^{+}$ 基となり、顔料塊状体c及び顔料塊状体dにまたがる架橋結合がなくなるかあるいは減少する。従って、前記の1価無機イオン化合物で処理して得られた対イオン置換塊状体の表面は正荷電状態となる。

【0055】ここで、図1及び図2のモデル図に基づい

て、顔料塊状体の対イオンとしての金属イオンの配向状態と、顔料分散液の貯蔵安定性について考察する。

【0056】顔料分散液の貯蔵安定性は、電気的な反発力、あるいは、高分子の吸着による立体障害による力に作用されることは公知の事実である。本発明は、前者の電気的な反発力に立脚してなされたものであり、顔料塊状体のスルホン酸基の対金属イオンが、どの程度解離して電気的な反発力を大きくするかを考慮してなされたものである。前記の顔料塊状体を水中に分散させると、加水分解による金属イオンの解離は、図1及び図2のモデル図で同様におきるが、元々顔料間にまたがる架橋的なイオン結合がある図1の場合は、加水分解による金属イオンの解離反応が完全に進まない限り、顔料微粒子間のイオン結合は完全になくならず、顔料微粒子の凝集物が発生しやすくなる。また、もともと顔料塊状体間にまたがる架橋的なイオン結合がない図2に示す塊状体では、加水分解による金属イオンの解離反応が完全には進まなくとも、顔料微粒子は独立しているため、凝集物の発生やそれに伴う粘度変化は抑制される。従って、顔料分散液の貯蔵安定性が向上されることになると考えられる。

【0057】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【0058】（実施例1）

（1）マゼンタ顔料塊状体の調製

5～10℃の発煙硫酸（SO₃濃度25%品）80重量部中にキナクリドン10重量部を攪拌しながら15分間かけて添加した。得られた混合物を15～20℃で更に10時間攪拌した後、氷水1000重量部中に注入した。生じた懸濁液を濾過してから洗浄し、得られた生成物を乾燥し、本発明に使用するスルホン化有機顔料誘導体を得た。得られたスルホン化有機顔料誘導体の平均分子量は480であり、キナクリドン1分子あたりスルホン酸基が1個導入されていた。

【0059】こうして得られたモノスルホン化有機顔料誘導体（1.44重量部）とC.I.ピグメントレッド122（200重量部）とを12規定硫酸で溶解させた。続いて、この水溶液にベンゼンを添加し、前記マゼンタ顔料及びモノスルホン化有機顔料誘導体とを油相に移し、硫酸溶液部分を除去した後、ベンゼンを蒸発させることにより、C.I.ピグメントレッド122のスルホン化塊状体を得た。

【0060】次に、得られたマゼンタ顔料のスルホン化塊状体を、1規定水酸化ナトリウムで数回洗浄し、ベンゼン等の不純物を除去した。この後、更にイオン交換水で洗浄し、本発明による表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0061】（2）金属イオンの定量

前記の表面処理マゼンタ顔料塊状体を白金皿に載せ、硫

酸を添加し、前記塊状体の灰化・炭化を行った。灰化した試料を希塩酸で溶かし、ICP発光分光分析装置（セイコー電子工業社製；SPS-4000）で元素分析を行った。前記の表面処理マゼンタ顔料塊状体のスルホン酸基の対イオンとしての各金属イオンの導入量（M）は以下の計算式で求めた。

$$【0062】 M = M_a - M_b$$

前記の式で、Mは金属イオンの導入量であり、M_aは前記スルホン化有機顔料誘導体を前記有機顔料に導入して得たスルホン化塊状体に対してアルカリ洗浄及びイオン交換水洗浄を行った本発明による表面処理マゼンタ顔料塊状体における金属イオン量であり、M_bは前記スルホン化有機顔料誘導体を前記有機顔料に導入していない有機顔料塊状体に対してアルカリ洗浄及びイオン交換水洗浄を行ったマゼンタ顔料塊状体における金属イオン量である。

【0063】前記の実施例1（1）で調製した表面処理マゼンタ顔料塊状体1gあたりの一価金属イオンの導入量は 1.0×10^{-6} 当量であった。また、2価以上の金属イオンの導入量は 1.5×10^{-6} 当量であった。

【0064】（3）スルホン酸基の定量

試料〔前記の実施例1（1）で調製した表面処理マゼンタ顔料塊状体〕を酸素フラスコ燃焼法で処理し、0.3%過酸化水素水溶液に吸収させた後、イオンクロマトグラフ法（ダイオネクス社製；2000i）で硫酸イオン（2価）を定量し、スルホン酸基（1価）に換算した。前記の実施例1（1）で調製した表面処理マゼンタ顔料塊状体1gあたりのスルホン酸導入量は、 1.5×10^{-6} 当量であった。

【0065】（4）塊状体表面の帯電特性

表面処理マゼンタ顔料塊状体の帯電特性は、以下の計算式で求めた。

$$【0066】 C = (M_1 + M_2 / 2.5) - S$$

前記の式で、Cは表面処理マゼンタ顔料塊状体1gあたりの帯電量であり、M₁は前記表面処理塊状体1gあたりの1価金属イオンの導入当量であり、M₂は前記表面処理塊状体1gあたりの2価以上の金属イオンの導入当量であり、Sは前記表面処理塊状体1gあたりのスルホン酸基導入当量であり、式中の数値2.5は、実施例1の場合、2価以上の金属イオンの導入量とその金属イオンの価数から計算した値である。

【0067】スルホン酸基及び金属イオン（1価及び2価以上の金属イオン）の当量換算から、実施例1（1）で調製した表面処理マゼンタ顔料塊状体1gあたりの帯電量は、 1×10^{-6} 価の正帯電状態と計算される。

【0068】（5）マゼンタ顔料分散液の調製

前記実施例1（1）で得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体20重量部、アルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂（分散剤として使用；平均分子量＝7000；酸価＝200；アンモニア中和）4重量部及びイオン交換水

76重量部を混合し、サンドグラインダー（井上製作所株式会社製）を用いて1時間分散させた後、遠心処理によって粗大粒子を除去し、本発明のマゼンタ顔料分散液を得た。

【0069】（6）分散液中の金属イオン量及びスルホン酸基量

前記実施例1（5）で得られたマゼンタ顔料分散液について、前記実施例1（2）に記載の方法と同様の方法により、分散液中の全金属イオンの定量を行った。その結果、前記実施例1（5）で調製したマゼンタ顔料分散液1g中の1価金属イオンと2価以上の金属イオンの合計当量は、 1.25×10^{-6} 当量であった。前記実施例1（2）に記載した表面処理によって顔料塊状体へ導入された金属イオン量の合計当量は分散液1gあたり 5×10^{-6} 当量であるので、前記実施例1（5）における分散液調製工程で混入される金属イオンは、分散液1gあたり 1.20×10^{-6} 当量である。また、前記の実施例1（5）で調製したマゼンタ顔料分散液1g中に、スルホン酸基は 3×10^{-6} 当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液1g中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体へ導入されたスルホン酸基の47.67倍にあたる。

【0070】（実施例2）

（1）マゼンタ顔料塊状体の調製

この実施例2では、C. I. ピグメントレッド122（以下R-122と略す）50重量部、C. I. ピグメントレッド202（以下R-202と略す）5重量部、C. I. ピグメントレッド209（以下R-209と略す）5重量部、及びC. I. ピグメントバイオレット19（以下V-19と略す）50重量部と、実施例1（1）で製造したモノスルホン化有機顔料誘導体0.792重量部とを用い、実施例1（1）に記載の方法と同様の方法で表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0071】こうして得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体1gあたりの1価金属イオン導入量は 1.0×10^{-6} 当量であり、2価以上の金属イオン導入量は 1.5×10^{-6} 当量であった。また、前記表面処理塊状体1gあたりのスルホン酸基導入量は 1.5×10^{-6} 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は 7×10^{-6} 当量（1gあたり）の正帯電状態である。

【0072】（2）マゼンタ顔料分散液の調製

リン酸二カリウム0.1重量部と1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン（プロキセルXL-2；ゼネカ社）0.01重量部とを溶解したイオン交換水53.89重量部に、前記表面処理マゼンタ顔料塊状体30重量部、ポリオキシエチレン（C=4）フェニルエーテル6重量部、及びジエチレングリコール10重量部を混合し、前記実施例1（5）に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、マゼンタ顔料分散液を調製した。

【0073】こうして得られたマゼンタ顔料分散液1g

中の1価の金属イオンと2価以上の金属イオンの合計当量は、 3.22×10^{-6} 当量であった。前記実施例2

（1）に記載した表面処理によって顔料塊状体へ導入された金属イオン量の合計当量は分散液1gあたり 1.2×10^{-6} 当量であるので、前記の分散液調製工程で混入された金属イオンは、分散液1gあたり 3.10×10^{-6} 当量である。また、前記のマゼンタ顔料分散液1g中に、スルホン酸基は 4.5×10^{-6} 当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液1g中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体へ導入されたスルホン酸基の71.56倍にあたる。

【0074】（実施例3）

（1）マゼンタ顔料塊状体の調製

この実施例3では、V-19（200重量部）と、前記実施例1（1）で製造したモノスルホン化有機顔料誘導体2.88重量部とを用い、実施例1（1）と同様の方法で表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0075】こうして得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体1gあたりの1価金属イオン導入量は 1.5×10^{-6} 当量であり、2価以上の金属イオン導入量は 4.0×10^{-6} 当量であった。また、前記表面処理塊状体1gあたりのスルホン酸基導入量は 3.0×10^{-6} 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は 1×10^{-6} 当量（1gあたり）の正帯電状態である。

【0076】（2）マゼンタ顔料分散液の調製

1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン（プロキセルXL-2；ゼネカ社）0.01重量部を溶解したイオン交換水43.99重量部に、前記実施例3（1）で得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体40重量部、アルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂（分散剤として使用；平均分子量=7000；酸価=200；アンモニア中和）6重量部、プロピルスルホコハク酸ナトリウム2重量部、及びジエチレングリコール8重量部を混合し、前記実施例1（5）に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、マゼンタ顔料分散液を調製した。

【0077】こうして得られたマゼンタ顔料分散液1g中の1価の金属イオンと2価以上の金属イオンの合計当量は、 9.2×10^{-6} 当量であった。前記実施例3

（1）に記載の表面処理によって顔料塊状体へ導入された金属イオン量の合計当量は分散液1gあたり 2.2×10^{-6} 当量であるので、前記の分散液調製工程で混入された金属イオンは、分散液1gあたり 7.0×10^{-6} 当量である。また、前記のマゼンタ顔料分散液1g中に、スルホン酸基は 8×10^{-6} 当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液1g中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体へ導入されたスルホン酸基の11.5倍にあたる。

【0078】（実施例4）

（1）マゼンタ顔料塊状体の調製

この実施例4では、R-122（300重量部）と、実

施例 1 (1) で製造したモノスルホン化有機顔料誘導体 2.88 重量部とを用い、実施例 1 (1) と同様の方法で表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0079】こうして得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は 1.5×10^{-6} 当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は 3.0×10^{-6} 当量であった。また、前記表面処理塊状体 1 g あたりのスルホン酸基導入量は 2.0×10^{-6} 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は 1.2×10^{-6} 当量 (1 g あたり) の正帯電状態である。

【0080】(2) マゼンタ顔料分散液の調製

前記実施例 4 (1) で得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体 40 重量部及びプロピルスルホコハク酸ナトリウム 8 重量部をイオン交換水 52 重量部と混合し、前記実施例 1 (5) に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、マゼンタ顔料分散液を調製した。

【0081】こうして得られたマゼンタ顔料分散液 1 g 中の 1 価の金属イオンと 2 価以上の金属イオンの合計当量は、 2.58×10^{-6} 当量であった。前記実施例 4

(1) に記載した表面処理により顔料塊状体に導入された金属イオン量の合計当量は分散液 1 g あたり 1.8×10^{-6} 当量であるので、前記の分散液調製工程で混入された金属イオンは、分散液 1 g あたり 2.40×10^{-6} 当量である。また、前記のマゼンタ顔料分散液 1 g 中に、スルホン酸基は 8×10^{-6} 当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液 1 g 中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体に導入されたスルホン酸基の 32.25 倍にあたる。

【0082】(実施例 5)

(1) マゼンタ顔料塊状体の調製

この実施例 5 では、R-122 (400 重量部) と、実施例 1 (1) で製造したモノスルホン化有機顔料誘導体 9.6 重量部とを用い、実施例 1 (1) と同様の方法で表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0083】こうして得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は 1.0×10^{-6} 当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は 1.20×10^{-6} 当量であった。また、前記表面処理塊状体 1 g あたりのスルホン酸基導入量は 5.0×10^{-6} 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は 8×10^{-6} 当量 (1 g あたり) の正帯電状態である。

【0084】(2) マゼンタ顔料分散液の調製

前記実施例 5 (1) で得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体 5 重量部、アルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂 (分散剤として使用; 平均分子量 = 7000; 酸価 = 200; アンモニア中和) 1 重量部、及びイオン交換水 94 重量部を混合し、前記実施例 1 (5) に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、マゼンタ顔料分散液を調製した。

【0085】こうして得られたマゼンタ顔料分散液 1 g

中の 1 価の金属イオンと 2 価以上の金属イオンの合計当量は、 9.15×10^{-6} 当量であった。前記実施例 5 (1) に記載した表面処理によって顔料塊状体に導入された金属イオン量の合計当量は分散液 1 g あたり 6.5×10^{-6} 当量であるので、前記の分散液調製工程で混入された金属イオンは、分散液 1 g あたり 8.5×10^{-6} 当量である。また、前記のマゼンタ顔料分散液 1 g 中に、スルホン酸基は 2.5×10^{-6} 当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液 1 g 中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体に導入されたスルホン酸基の 36.6 倍にあたる。

【0086】(実施例 6)

(1) マゼンタ顔料塊状体の調製

この実施例 6 では、R-122 (400 重量部) と、実施例 1 (1) で製造したモノスルホン化有機顔料誘導体 9.6 重量部とを用い、実施例 1 (1) と同様の方法で表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0087】こうして得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は 4.0×10^{-6} 当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は 7.0×10^{-6} 当量であった。また、前記表面処理塊状体 1 g あたりのスルホン酸基導入量は 5.0×10^{-6} 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は 2.8×10^{-6} 当量 (1 g あたり) の正帯電状態である。

【0088】(2) マゼンタ顔料分散液の調製

1, 2-ベンゾチアゾリン-3-オン (プロキセル XL-2; ゼネカ社) 0.01 重量部を溶解したイオン交換水 87.99 重量部に、前記実施例 6 (1) で得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体 10 重量部、アルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂 (分散剤として使用; 平均分子量 = 7000; 酸価 = 200; アンモニア中和) 2 重量部を混合し、前記実施例 1 (5) に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、マゼンタ顔料分散液を調製した。

【0089】こうして得られたマゼンタ顔料分散液 1 g 中の 1 価の金属イオンと 2 価以上の金属イオンの合計当量は、 3.6×10^{-6} 当量であった。前記実施例 6

(1) に記載した表面処理によって顔料塊状体に導入された金属イオン量の合計当量は分散液 1 g あたり 1.1×10^{-6} 当量であるので、前記の分散液調製工程で混入された金属イオンは、分散液 1 g あたり 2.5×10^{-6} 当量である。また、前記のマゼンタ顔料分散液 1 g 中に、スルホン酸基は 5×10^{-6} 当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液 1 g 中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体に導入されたスルホン酸基の 7.2 倍にあたる。

【0090】(実施例 7)

(1) マゼンタ顔料塊状体の調製

この実施例 7 では、V-19 (300 重量部) と、実施例 1 (1) で製造したモノスルホン化有機顔料誘導体

5. 7 6 重量部とを用い、実施例 1 (1) と同様の方法で表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0091】こうして得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は 30×10^{-6} 当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は 30×10^{-6} 当量であった。また、前記表面処理塊状体 1 g あたりのスルホン酸基導入量は 40×10^{-6} 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は 12×10^{-6} 当量 (1 g あたり) の正帯電状態である。

【0092】(2) マゼンタ顔料分散液の調製
前記実施例 7 (1) で得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体 60 重量部、アルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂 (分散剤として使用; 平均分子量 = 7000; 酸価 = 200; アンモニア中和) 10 重量部、及びプロピルスルホコハク酸ナトリウム 2 重量部を、リン酸二カリウム 0.1 重量部を溶解したイオン交換水 27.9 重量部に混合し、前記実施例 1 (5) に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、マゼンタ顔料分散液を調製した。

【0093】こうして得られたマゼンタ顔料分散液 1 g 中の 1 価の金属イオンと 2 価以上の金属イオンの合計当量は、 83×10^{-6} 当量であった。前記実施例 7

(1) に記載した表面処理によって顔料塊状体へ導入された金属イオン量の合計当量は分散液 1 g あたり 36×10^{-6} 当量であるので、前記の分散液調製工程で混入された金属イオンは、分散液 1 g あたり 47×10^{-6} 当量である。また、前記のマゼンタ顔料分散液 1 g 中に、スルホン酸基は 24×10^{-6} 当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液 1 g 中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体へ導入されたスルホン酸基の 3.458 倍にあたる。

【0094】(実施例 8)

(1) マゼンタ顔料塊状体の調製

この実施例 8 では、R-122 (50 重量部) と、V-19 (50 重量部) と、実施例 1 (1) で製造したモノスルホン化有機顔料誘導体 2.16 重量部とを用い、実施例 1 (1) と同様の方法で表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0095】こうして得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は 15×10^{-6} 当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は 80×10^{-6} 当量であった。また、前記表面処理塊状体 1 g あたりのスルホン酸基導入量は 45×10^{-6} 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は 2×10^{-6} 当量 (1 g あたり) の正帯電状態である。

【0096】(2) マゼンタ顔料分散液の調製
前記実施例 8 (1) で得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体 50 重量部、プロピルスルホコハク酸ナトリウム 5 重量部、ポリオキシエチレン (C=4) フェニルエーテル 5 重量部、及びジエチレングリコール 8 重量部を、イオン交換水 43.99 重量部に混合し、前記実施例 1

(5) に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、マゼンタ顔料分散液を調製した。

【0097】こうして得られたマゼンタ顔料分散液 1 g 中の 1 価の金属イオンと 2 価以上の金属イオンの合計当量は、 157.5×10^{-6} 当量であった。前記実施例 8 (1) に記載した表面処理によって顔料塊状体へ導入された金属イオン量の合計当量は分散液 1 g あたり 47.5×10^{-6} 当量であるので、前記の分散液調製工程で混入された金属イオンは、分散液 1 g あたり 110×10^{-6} 当量である。また、前記のマゼンタ顔料分散液 1 g 中に、スルホン酸基は 22.5×10^{-6} 当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液 1 g 中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体へ導入されたスルホン酸基の 7 倍にあたる。

【0098】(実施例 9)

(1) マゼンタ顔料塊状体の調製

この実施例 9 では、V-19 (200 重量部) と、実施例 1 (1) で製造したモノスルホン化有機顔料誘導体 1.44 重量部とを用い、実施例 1 (1) と同様の方法で表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0099】こうして得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は 10×10^{-6} 当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は 20×10^{-6} 当量であった。また、前記表面処理塊状体 1 g あたりのスルホン酸基導入量は 15×10^{-6} 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は 3×10^{-6} 当量 (1 g あたり) の正帯電状態である。

【0100】(2) マゼンタ顔料分散液の調製

前記実施例 9 (1) で得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体 20 重量部、アルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂 (分散剤として使用; 平均分子量 = 7000; 酸価 = 200; アンモニア中和) 4 重量部、及びジエチレングリコール 5 重量部をイオン交換水 71 重量部に混合し、前記実施例 1 (5) に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、マゼンタ顔料分散液を調製した。

【0101】こうして得られたマゼンタ顔料分散液 1 g 中の 1 価の金属イオンと 2 価以上の金属イオンの合計当量は、 51×10^{-6} 当量であった。前記実施例 9

(1) に記載した表面処理によって顔料塊状体へ導入された金属イオン量の合計当量は分散液 1 g あたり 6×10^{-6} 当量であるので、前記の分散液調製工程で混入された金属イオンは、分散液 1 g あたり 45×10^{-6} 当量である。また、前記のマゼンタ顔料分散液 1 g 中に、スルホン酸基は 3×10^{-6} 当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液 1 g 中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体へ導入されたスルホン酸基の 17 倍にあたる。

【0102】(実施例 10)

(1) フタロシアニン顔料塊状体の調製

5 ~ 10 °C の発煙硫酸 (SO₃ 濃度 25 % 品) 100

重量部中に銅フタロシアニン顔料 (C. I. ピグメントブルー 15:3) 10 重量部を攪拌しながら 15 分間かけて添加した。得られた混合物を 70~90℃で更に数時間攪拌した後、氷水中に注入した。生じた懸濁液を濾過してから洗浄し、得られた生成物を乾燥し、モノスルホン化有機顔料を得た。

【0103】こうして得られたモノスルホン化有機顔料 (4 重量部) と C. I. ピグメントブルー 15:3 (200 重量部) とを 12 規定硫酸で溶解させた。続いて、この水溶液にベンゼンを添加し、前記フタロシアニン顔料及びモノスルホン化フタロシアニン顔料とを油相に移し、硫酸溶液部分を除去した後、ベンゼンを蒸発させることにより、C. I. ピグメントブルー 15:3 のスルホン化塊状体を得た。

【0104】次に、得られたフタロシアニン顔料のスルホン化塊状体を、1 規定水酸化ナトリウムで数回洗浄し、ベンゼン等の不純物を除去した。この後、更にイオン交換水で洗浄し、本発明による表面処理フタロシアニン顔料塊状体を得た。

【0105】こうして得られた表面処理フタロシアニン顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は 1.5×10^{-6} 当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は 3.0×10^{-6} 当量であった。また、前記表面処理塊状体 1 g あたりのスルホン酸基導入量は 2.5×10^{-6} 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は 2×10^{-6} 当量 (1 g あたり) の正帯電状態である。

【0106】(2) フタロシアニン顔料分散液の調製
前記実施例 10 (1) で調製した表面処理フタロシアニン顔料塊状体 20 重量部、アルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂 (分散剤として使用; 平均分子量=7000; 酸価=200; アンモニア中和) 4 重量部、及びイオン交換水 110 重量部を混合し、前記実施例 1 (5) に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、フタロシアニン顔料分散液を調製した。

【0107】(実施例 11)

(1) フタロシアニン顔料塊状体の調製

フタロシアニン顔料 (C. I. ピグメントグリーン 7) 80 重量部とそのフタロシアニン顔料のモノスルホン化物 [前記実施例 10 (1) と同様の方法で調製] 1 重量部とを使用して、実施例 10 (1) と同様の方法で表面処理フタロシアニン顔料塊状体を得た。

【0108】こうして得られた表面処理フタロシアニン顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は 9×10^{-6} 当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は 1.8×10^{-6} 当量であった。また、前記表面処理塊状体 1 g あたりのスルホン酸基導入量は 1.5×10^{-6} 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は 1×10^{-6} 当量 (1 g あたり) の正帯電状態である。

【0109】(2) フタロシアニン顔料分散液の調製
前記表面処理フタロシアニン顔料塊状体を用いて、前記

実施例 10 (1) に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、フタロシアニン顔料分散液を調製した。

【0110】(実施例 12)

(1) イソインドリノン顔料塊状体の調製

5~10℃の発煙硫酸 (SO_3 濃度 25% 品) 80 重量部中にイソインドリノン顔料 (C. I. ピグメントイエロー 109) 10 重量部を攪拌しながら 15 分間かけて添加した。得られた混合物を 20~30℃で更に 10 時間攪拌した後、氷水中に注入した。生じた懸濁液を濾過してから洗浄し、得られた生成物を乾燥し、モノスルホン化有機顔料を得た。

【0111】こうして得られたモノスルホン化有機顔料 (3 重量部) とイソインドリノン顔料 (C. I. ピグメントイエロー 109) 140 重量部とを 12 規定硫酸で溶解させた。続いて、この水溶液にベンゼンを添加し、前記イソインドリノン顔料及びモノスルホン化イソインドリノン顔料とを油相に移し、硫酸溶液部分を除去した後、ベンゼンを蒸発させることによりスルホン化塊状体を得た。

【0112】次に、得られたイソインドリノン顔料のスルホン化塊状体を、1 規定水酸化ナトリウムで数回洗浄し、ベンゼン等の不純物を除去した。この後、更にイオン交換水で洗浄し、本発明による表面処理イソインドリノン顔料塊状体を得た。

【0113】こうして得られた表面処理イソインドリノン顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は 1.7×10^{-6} 当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は 2.8×10^{-6} 当量であった。また、前記表面処理塊状体 1 g あたりのスルホン酸基導入量は 2.5×10^{-6} 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は 3×10^{-6} 当量 (1 g あたり) の正帯電状態である。

【0114】(2) イソインドリノン顔料分散液の調製
前記実施例 12 (1) で調製した表面処理イソインドリノン顔料塊状体 30 重量部、アルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂 (分散剤として使用; 平均分子量=7000; 酸価=200; アンモニア中和) 5 重量部、プロピルスルホコハク酸ナトリウム 1 重量部、及びジエチレングリコール 8 重量部を、1, 2-ベンゾチアゾリン-3-オン (プロキセル XL-2; ゼネカ社) 0.01 重量部を溶解したイオン交換水 156 重量部に混合し、前記実施例 1 (5) に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、イソインドリノン顔料分散液を調製した。

【0115】(実施例 13)

(1) イソインドリノン顔料塊状体の調製

イソインドリノン顔料 (C. I. ピグメントイエロー 110) 300 重量部と前記実施例 12 (1) で用いたモノスルホン化有機顔料 8 重量部とを使用して、実施例 12 (1) と同様の方法で表面処理イソインドリノン顔料塊状体を得た。

【0116】こうして得られた表面処理イソインドリノ

ン顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は 2.0×10^{-6} 当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は 3.8×10^{-6} 当量であった。また、前記表面処理塊状体 1 g あたりのスルホン酸基導入量は 3.0×10^{-6} 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は 5×10^{-6} 当量 (1 g あたり) の正帯電状態である。

【0117】(2) イソインドリノン顔料分散液の調製
前記実施例 13 (1) で調製した表面処理イソインドリノン顔料塊状体を用いて、前記実施例 12 (2) に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、イソインドリノ

10

ン顔料分散液を調製した。

【0118】(実施例 14)

(1) イソインドリノン顔料塊状体の調製

イソインドリノン顔料 (C. I. ピグメントイエロー 109) 5.5 重量部、別のイソインドリノン顔料 (C. I. ピグメントイエロー 110) 5.5 重量部、及び前記実施例 12 (1) で用いたモノスルホン化有機顔料 2 重量部を使用して、実施例 12 (1) と同様の方法で表面処理イソインドリノン顔料塊状体を得た。

【0119】こうして得られた表面処理イソインドリノ

20

ン顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は 1.3×10^{-6} 当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は 2.5×10^{-6} 当量であった。また、前記表面処理塊状体 1 g あたりのスルホン酸基導入量は 2.1×10^{-6} 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は 2×10^{-6} 当量 (1 g あたり) の正帯電状態である。

【0120】(2) イソインドリノン顔料分散液の調製
前記実施例 14 (1) で調製した表面処理イソインドリ

30

ン顔料塊状体 2.0 重量部、アルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂 (分散剤として使用; 平均分子量 = 7000; 酸価 = 200; アンモニア中和) 4 重量部、ジェチレングリコール 4 重量部、及びイオン交換水 10.6 重量部を混合し、前記実施例 1 (5) に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、イソインドリノン顔料分散液を調製した。

【0121】(実施例 15)

(1) アントラキノン顔料塊状体の調製

アントラキノン顔料 (C. I. ピグメントレッド 168) を前記実施例 10 (1) に記載の方法と同様にしてスルホン化し、前記アントラキノン顔料のモノスルホン

40

化物を調製した。

【0122】アントラキノン顔料 (C. I. ピグメントレッド 168) 1.60 重量部と、前記のモノスルホン化アントラキノン顔料 3 重量部とを使用して、実施例 10 (1) と同様の方法で表面処理アントラキノン顔料塊状体を得た。

【0123】こうして得られた表面処理アントラキノン顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は 1.6×10^{-6} 当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は 3.5×10^{-6} 当量であった。また、前記表面処理塊状体

50

1 g あたりのスルホン酸基導入量は 2.8×10^{-6} 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は 2×10^{-6} 当量 (1 g あたり) の正帯電状態である。

【0124】(2) アントラキノン顔料分散液の調製
前記実施例 15 (1) で調製した表面処理アントラキノン顔料塊状体 3.0 重量部、ポリオキシエチレン (C = 4) フェニルエーテル 6 重量部、及びジェチレングリコール 1.0 重量部を、リン酸二カリウム 0.1 重量部と 1, 2-ベンゾチアゾリン-3-オン (プロキセル XL-2; ゼネカ社) 0.01 重量部とを溶解したイオン交換水 15.4 重量部に混合し、前記実施例 1 (5) に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、アントラキノン顔料分散液を調製した。

【0125】(実施例 16)

(1) ベリノン顔料塊状体の調製

ベリノン顔料 (C. I. ピグメントオレンジ 43) を前記実施例 10 (1) に記載の方法と同様にしてスルホン化し、前記ベリノン顔料のモノスルホン化物を調製した。

【0126】ベリノン顔料 (C. I. ピグメントオレンジ 43) 2.30 重量部と、前記のモノスルホン化ベリノン顔料 5 重量部とを使用して、実施例 10 (1) と同様の方法で表面処理アントラキノン顔料塊状体を得た。

【0127】こうして得られた表面処理ベリノン顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は 2.3×10^{-6} 当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は 4.5×10^{-6} 当量であった。また、前記表面処理塊状体 1 g あたりのスルホン酸基導入量は 3.5×10^{-6} 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は 6×10^{-6} 当量 (1 g あたり) の正帯電状態である。

【0128】(2) ベリノン顔料分散液の調製

前記実施例 16 (1) で調製した表面処理ベリノン顔料塊状体を用いて、前記実施例 10 (1) に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、ベリノン顔料分散液を調製した。

【0129】(比較例 1) この比較例 1 は、マゼンタ顔料塊状体へスルホン化顔料誘導体を導入していない非スルホン化顔料塊状体から調製した分散液に関するものである。非スルホン化顔料塊状体からの分散液は、以下の方法で調製した。

【0130】すなわち、R-122 (2.0 重量部)、アルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂 (分散剤として使用; 平均分子量 = 7000; 酸価 = 200; アンモニア中和) 4 重量部、及びジェチレングリコール 5 重量部を、リン酸二カリウム 0.1 重量部と 1, 2-ベンゾチアゾリン-3-オン (プロキセル XL-2; ゼネカ社) 0.01 重量部とを溶解させたイオン交換水 70.89 重量部に混合し、前記実施例 1 (5) に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、非スルホン化マゼンタ顔料の分散液を調製した。こうして得られた分散液 1 g あ

りの金属イオン量は 70×10^{-6} 当量であった。

【0131】(比較例2) この比較例2は、マゼンタ顔料分散液1gあたりの金属イオンの含有量が、当量換算で、マゼンタ顔料分散液1gあたりに含有される表面処理マゼンタ顔料塊状体に導入されたスルホン酸基含有当量の80倍を越える分散液に関するものである。

【0132】(1) マゼンタ顔料塊状体の調製
R-122(200重量部)と、実施例1(1)で製造したモノスルホン化有機顔料誘導体1.44重量部とを用い、実施例1(1)と同様の方法で表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0133】こうして得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体1gあたりの1価金属イオン導入量は 10×10^{-6} 当量であり、2価以上の金属イオン導入量は 15×10^{-6} 当量であった。また、前記表面処理塊状体1gあたりのスルホン酸基導入量は 15×10^{-6} 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は 1×10^{-6} 当量(1gあたり)の正帯電状態である。

【0134】(2) マゼンタ顔料分散液の調製
前記比較例2(1)で調製した表面処理マゼンタ顔料塊状体20重量部、及びアルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂(分散剤として使用; 平均分子量=7000; 酸価=200; アンモニア中和)4重量部を、リン酸二カルcium 0.1重量部と1, 2-ベンゾチアゾリン-3-オン(プロキセルXL-2; ゼネカ社)0.01重量部とを溶解させたイオン交換水75.89重量部に混合し、前記実施例1(5)に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、マゼンタ顔料分散液を調製した。

【0135】こうして得られたマゼンタ顔料分散液1g中の1価の金属イオンと2価以上の金属イオンの合計当量は、 255×10^{-6} 当量であった。前記比較例2

(1)に記載の表面処理によって顔料塊状体に導入された金属イオン量の合計当量は分散液1gあたり 5×10^{-6} 当量であるので、前記の分散液調製工程で混入された金属イオンは、分散液1gあたり 250×10^{-6} 当量である。また、前記のマゼンタ顔料分散液1g中に、スルホン酸基は 3×10^{-6} 当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液1g中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体に導入されたスルホン酸基の85倍にあたる。

【0136】(比較例3) この比較例3も、マゼンタ顔料分散液1gあたりの金属イオンの含有量が、当量換算で、マゼンタ顔料分散液1gあたりに含有される表面処理マゼンタ顔料塊状体に導入されたスルホン酸基含有当量の80倍を越える分散液に関するものである。

【0137】(1) マゼンタ顔料塊状体の調製
R-122(200重量部)と、実施例1(1)で製造したモノスルホン化有機顔料誘導体2.88重量部とを用い、実施例1(1)と同様の方法で表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0138】こうして得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体1gあたりの1価金属イオン導入量は 15×10^{-6} 当量であり、2価以上の金属イオン導入量は 40×10^{-6} 当量であった。また、前記表面処理塊状体1gあたりのスルホン酸基導入量は 30×10^{-6} 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は 1×10^{-6} 当量(1gあたり)の正帯電状態である。

【0139】(2) マゼンタ顔料分散液の調製
前記比較例3(1)で調製した表面処理マゼンタ顔料塊状体20重量部、アルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂(分散剤として使用; 平均分子量=7000; 酸価=200; アンモニア中和)4重量部、及びジエチレングリコール5重量部を、イオン交換水71重量部に混合し、前記実施例1(5)に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、マゼンタ顔料分散液を調製した。

【0140】こうして得られたマゼンタ顔料分散液1g中の1価の金属イオンと2価以上の金属イオンの合計当量は、 501×10^{-6} 当量であった。前記比較例3(1)に記載の表面処理によって顔料塊状体に導入された金属イオン量の合計当量は分散液1gあたり 11×10^{-6} 当量であるので、前記の分散液調製工程で混入された金属イオンは、分散液1gあたり 490×10^{-6} 当量である。また、前記のマゼンタ顔料分散液1g中に、スルホン酸基は 6×10^{-6} 当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液1g中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体に導入されたスルホン酸基の83.5倍にあたる。

【0141】(比較例4) この比較例4では、前記実施例10(1)に記載の方法と同様にして、フタロシアニン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)のスルホン化塊状体を得た後、そのスルホン化塊状体について、1規定水酸化ナトリウムによる洗浄及びイオン交換水による洗浄を実施せずに、洗浄処理を実施していないスルホン化塊状体を用いて、前記実施例10(2)に記載の方法と同様にして、フタロシアニン顔料分散液を調製した。

【0142】(比較例5) この比較例5では、前記実施例12(1)に記載の方法と同様にして、フタロシアニン顔料(C. I. ピグメントイエロー110)のスルホン化塊状体を得た後、そのスルホン化塊状体について、1規定水酸化ナトリウムによる洗浄及びイオン交換水による洗浄を実施せずに、洗浄処理を実施していないスルホン化塊状体を用いて、前記実施例12(2)に記載の方法と同様にして、フタロシアニン顔料分散液を調製した。

【0143】〔物性評価〕実施例1～実施例16で調製した本発明による分散液、及び比較例1～比較例5で調製した比較用分散液について、貯蔵安定性を評価する目的で、粘度変化及び粒径変化を測定した。

【0144】(1) 粘度変化の評価方法

蒸発が起きない完全密封状態に保った 70℃の恒温槽に、分散液を 10 日間放置し、粘度変化を調べた。測定装置としては、回転式粘弾性測定器（レオメトリック社製；RFSII）を用いた。測定結果から放置後粘度／初期粘度の値を計算し、以下の 2 段階で評価して、その結果を表 1 に示した。表 1 において、A 及び B は、以下の意味である。

A（適）：0.9 以上～0.95 未満、又は 1.05 より大～1.1 以下

B（不適）：0.9 未満、又は 1.1 より大。

【0145】（2）平均粒径変化の評価方法

	粘度	平均粒子径
実施例 1	A	A
実施例 2	A	A
実施例 3	A	A
実施例 4	A	A
実施例 5	A	A
実施例 6	A	A
実施例 7	A	A
実施例 8	A	A
実施例 9	A	A
実施例 10	A	A
実施例 11	A	A
実施例 12	A	A
実施例 13	A	A
実施例 14	A	A
実施例 15	A	A
実施例 16	A	A
比較例 1	B	B
比較例 2	B	B
比較例 3	B	B
比較例 4	B	B
比較例 5	B	B

【0147】上記の評価結果から明らかなように、実施例 1～実施例 16 で調製した本発明による顔料分散液は、粘度変化及び顔料の粒径変化の少ない優れた顔料分散液であった。

【0148】

【発明の効果】本発明による表面処理顔料塊状体を用いて調製した水系顔料分散液では、貯蔵時の粘度変化、及び顔料の粒子径変化を小さく抑えることができるので、その長期間保存が可能となり、近年益々高機能化が要求

粘度変化測定と同様な放置条件により、平均粒径の変化を調べた。測定装置としては、光散乱ゼータ電位測定器（大塚電子株式会社製；ELS-800）を用いた。測定用試料は、吸光度の値で約 0.1～0.2 程度となるように供試分散液を約 10000 倍～1000 倍程度に希釈して用いた。測定結果から放置後平均粒子径／初期粒子径の値を計算し、前記と同様に評価して、その結果を表 1 に示した。表 1 において、A 及び B は前記と同じ意味である。

10 【0146】

【表 1】

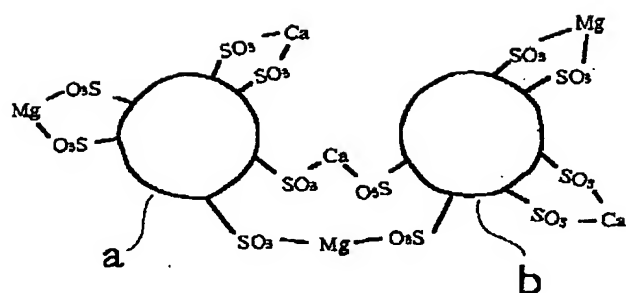
されるインクジェットプリンタ用インクや筆記具用インクの着色剤として好適に使用可能な顔料分散液を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

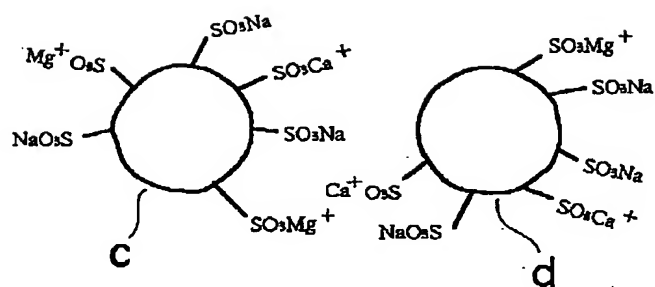
【図 1】スルホン酸基を導入したが、1価金属イオンによる洗浄処理を行っていない顔料塊状体の表面状態を模式的に示す説明図である。

【図 2】本発明方法により表面処理した顔料塊状体の表面状態を模式的に示す説明図である。

【図 1】



【図 2】



【手続補正書】

【提出日】平成 9 年 1 2 月 2 4 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 9

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 3 9】顔料分散液中の顔料の含有量は、5 重量% ~ 7 0 重量%の範囲であることが好ましい。顔料濃度を 5 重量% 未満とすると、顔料分散液に添加剤を加えてインクジェット用インクや筆記具用インクとして加工する場合に、種々の添加成分の固形分からくる添加量の制約を受け、インク中の顔料濃度の範囲に制約がでる。更には、分散における分散効率（単位時間に処理できる固体顔料量）が低下する。顔料濃度を 7 0 重量%より多くすると、分散液の高粘度化が起り、やはり分散効率が低下する。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 3

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 4 3】アニオン性の分散剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、高級アルキルジカルボン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物の塩、高級脂肪酸とアミノ酸との縮合物の塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフテン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド、 α -オレフィンスルホン酸塩、N-アシルメチルタウリン、アルキルエーテル硫酸塩、第二級高級アルコールエトキシサルフェート、アルキルエーテルリン酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸アンモニウム塩、ポリ

オキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸モノエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸カリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸ジエタノールアミン、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の低分子量分散剤を挙げることができる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 0 2

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 1 0 2】（実施例 1 0）

（1）フタロシアニン顔料塊状体の調製

5 ~ 1 0 °C の発煙硫酸（ SO_3 濃度 2 5 % 品）1 0 0 重量部中に銅フタロシアニン顔料（C. I. ピグメントブルー 1 5 : 3）1 0 重量部を攪拌しながら 1 5 分間かけて添加した。得られた混合物を 7 0 ~ 9 0 °C で更に数時間攪拌した後、氷水中に注入した。生じた懸濁液を濾過してから洗浄し、得られた生成物を乾燥し、モノスルホン化有機顔料を得た。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 6

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 1 2 6】ベリノン顔料（C. I. ピグメントオレンジ 4 3）2 3 0 重量部と、前記のモノスルホン化ベリノン顔料 5 重量部とを使用して、実施例 1 0（1）と同様の方法で表面処理ベリノン顔料塊状体を得た。

フロントページの続き

(72)発明者 小松 英彦
長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 山崎 英雄
長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 和木 稔
兵庫県姫路市御国野町国分寺138- 1 御
国色素株式会社内

(72)発明者 岡本 直樹
兵庫県姫路市御国野町国分寺138- 1 御
国色素株式会社内

(72)発明者 足立 一美
兵庫県姫路市御国野町国分寺138- 1 御
国色素株式会社内